

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 MARS 1895,

PRÉSIDENCE DE M. MAREY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE, DES BEAUX-ARTS ET DES CULTES** adresse ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. *Weierstrass*, comme Associé étranger, en remplacement de M. *Kummer*.

CHIMIE. — *Essais pour faire entrer l'argon en combinaison chimique;*

par M. **BERTHELOT**.

« Vers la fin du mois de février, je reçus, de M. W. Ramsay, de l'argon contenu dans un tube disposé pour l'analyse spectrale et dans un petit ballon, ou plutôt cylindre, terminé par deux pointes scellées à la lampe. M. Ramsay m'a adressé en même temps une lettre, dans laquelle il vou-

lait bien ajouter les détails suivants. Le gaz « a été circulé ⁽¹⁾ jusqu'à ce » que les bandes de l'azote aient disparu, et il n'y avait plus d'absorption » à la fin de la circulation. La densité de cet échantillon est 19,95 ⁽²⁾, et » le rapport entre les chaleurs spécifiques, 1,64 ».

» C'est avec cet échantillon, sous la garantie de M. Ramsay, que j'ai fait les essais qui suivent. Le gaz contenu dans le cylindre en a été extrait en immergeant ce cylindre sous la cuve à mercure, cassant successivement les deux pointes, et recueillant le gaz directement dans une petite éprouvette. Son volume était égal à 37^{cc}.

» Voici l'idée qui a dirigé mes expériences : j'ai cherché à provoquer la combinaison de l'argon avec les autres éléments sous l'influence de l'effluve électrique. En effet, cette influence est beaucoup plus efficace que celle de l'étincelle, parce qu'elle assure mieux la permanence des composés instables; l'action développée par l'effluve étant trop rapide pour donner lieu à la destruction ultérieure des produits due à une élévation durable de leur température, circonstance qui se présente au contraire avec l'étincelle. L'azote, par exemple, mis en présence des gaz ou vapeurs hydrocarbonés, donne naissance aux produits de condensation les plus variés sous l'influence de l'effluve; produits qui se décomposent dès qu'on élève la température; tandis que, sous l'influence de l'étincelle, il ne se forme qu'un seul composé, l'acide cyanhydrique : si ce dernier n'était pas stable à haute température, on n'obtiendrait rien. L'oxyde de carbone se condense sous l'influence de l'effluve, tandis qu'il semble à peu près inaltéré sous celle de l'étincelle. De même l'effluve, agissant sur un mélange d'azote et d'hydrogène, est susceptible de produire plusieurs centièmes d'ammoniaque; tandis que l'étincelle n'en laisse subsister que des doses presque infinitésimales. Sous l'influence de l'effluve, l'azote est absorbé par l'eau, avec formation d'azotite d'ammoniaque, composé qui se détruit à la longue et spontanément dès la température ordinaire, etc.

» Il y avait donc lieu d'essayer l'action de l'effluve sur la combinaison de l'argon avec l'oxygène, l'hydrogène, les composés hydrocarbonés. Comme la quantité de gaz mise à ma disposition était minime, je me suis attaché d'abord aux composés hydrocarbonés, qui se prêtent mieux à ce genre d'essais.

» J'ai soumis l'argon à l'action de l'effluve électrique dans les condi-

(1) Dans des appareils destinés à l'absorption de l'azote.

(2) Rapportée à H = 1.

tions décrites dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 362, 363, qui sont celles de la décharge silencieuse à potentiel variable, réglée par l'appareil de Ruhmkorff, avec interrupteur vibrant, et hautes tensions. L'appareil employé est celui qui se trouve décrit et figuré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. X, p. 79, 76, 77, fig. 5, 2 et 3 (1877). Il permet des transvasements et des mesures rigoureuses. C'est dans ces conditions que j'ai réussi à faire absorber rapidement l'azote libre par les carbures d'hydrogène, les hydrates de carbone et les matières organiques les plus diverses (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 384 et suiv.).

» L'argon est également absorbé, comme je vais le dire, quoique plus difficilement, ce semble. J'ai opéré surtout en présence de la vapeur de benzine, qui est fort efficace vis-à-vis de l'azote. L'action de l'effluve sur le mélange est accompagnée par une faible lueur violacée, visible dans l'obscurité. Une seule fois, sur cinq expériences, il s'est formé, au bout de quelque temps, une substance fluorescente, qui a développé alors une magnifique lumière verdâtre et un spectre spécial; mais les quantités de matière dont je disposais étaient trop minimes pour permettre de rechercher les circonstances qui ont pu donner lieu à ces effets.

» Voici les données d'un essai méthodique, effectué sur une dizaine de centimètres cubes d'argon : 100 volumes du gaz fourni par M. Ramsay ont été mesurés, mis en contact avec quelques gouttes de benzine, — ce qui a augmenté le volume gazeux d'un vingtième environ, — puis introduits dans le tube à effluve, où il a pénétré une trace du liquide. On a fait alors agir l'électricité, avec des tensions relativement modérées, pendant dix heures. Le volume gazeux total a été réduit d'un dixième environ. On a absorbé la vapeur de benzine par une goutte d'acide sulfurique concentré, avec les précautions connues, et l'on a mesuré le volume du résidu; il était réduit à 89 volumes : soit 11 pour 100 de diminution.

» Ce volume a été de nouveau additionné de vapeur de benzine et l'on a recommencé l'expérience, en employant des tensions beaucoup plus fortes : le volume a diminué plus rapidement. Au bout de trois heures, toutes réductions faites, le volume n'était plus que de 64; c'est-à-dire qu'il avait subi une nouvelle réduction de 25 pour 100.

» Ce qui restait a été additionné de benzine et soumis une troisième fois à l'action de l'effluve, avec fortes tensions, pendant plusieurs heures. On a trouvé ensuite, toutes réductions faites, un résidu gazeux brut mesurant 32 volumes. Mais ce résidu n'était pas de l'argon pur; il renfermait près de moitié de gaz combustibles, produits par la réaction de l'effluve sur

la benzine. D'après l'analyse eudiométrique, ces 32 volumes contenaient :

Hydrogène.....	13,5
Vapeur de benzine.....	1,5
Argon.....	17,0

Ils ne renfermaient pas de vapeur alcaline.

» En résumé, sur 100 volumes d'argon, la benzine en avait condensé successivement 83, à l'état de combinaison chimique, produite sous l'influence de l'effluve, c'est-à-dire les cinq sixièmes. Les dimensions de mes appareils n'ont pas permis d'aller au delà.

» Les produits de cette combinaison représentaient un poids trop minime pour permettre un examen approfondi. Je dirai seulement qu'ils sont semblables à ceux que produit l'effluve, agissant sur l'azote mêlé de vapeur de benzine; c'est-à-dire qu'ils consistent en une matière jaune, résineuse, odorante, condensée à la surface des deux tubes de verre, entre lesquels s'exerce l'action électrique. Cette matière, soumise à l'action de la chaleur, se décompose, en formant des produits volatils et un résidu charbonneux fort abondant. Les produits volatils bleuissent le papier de tournesol; ce qui indiquerait la formation d'un alcali dans la décomposition. Mais il n'a pas été possible d'en approfondir l'étude, faute de matière. En tout cas, les conditions dans lesquelles l'argon est condensé par les carbures d'hydrogène tendent à l'assimiler plus étroitement encore à l'azote.

» Observons ici que s'il était permis de porter à 42, au lieu de 40, le poids moléculaire de l'argon, — ce que la limite d'erreur des essais faits jusqu'à présent, dans lesquels on a obtenu jusqu'à 41,2, n'exclut peut-être pas, — ce poids représenterait une fois et demie celui de l'azote; c'est-à-dire que l'argon serait à l'azote dans le même rapport que l'ozone l'est à l'oxygène ordinaire ⁽¹⁾ : avec cette différence fondamentale toutefois, que l'argon et l'azote ne seraient pas transformables l'un dans l'autre; pas plus d'ailleurs que les métaux isomériques ou polymériques. Mais je ne veux pas insister sur des rapprochements aussi conjecturaux.

» Quoi qu'il en soit, l'inactivité de l'argon cesse dans les circonstances que je viens de décrire. Lorsqu'on pourra disposer de quantités d'argon assez considérables, il sera sans doute facile, par les méthodes ordinaires des chimistes, de prendre ces premières combinaisons, ou toutes autres

(1) Ou bien encore les camphènes, $C^{10}H^{16}$, aux sesquitérènes, $C^{15}H^{24}$.

analogues, réalisables avec l'oxygène, l'hydrogène, ou l'eau, comme point de départ des transformations et d'obtenir la série normale des composés plus simples. Il y aura lieu également de rechercher la présence et les combinaisons de l'argon dans les êtres organisés. »

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les lacunes dans la zone des petites planètes.*

Note de M. O. CALLANDREAU.

« J'ai continué l'étude de ce problème intéressant d'après les méthodes exposées dans une première Communication (*Comptes rendus*, 9 avril 1894); il était d'autant plus nécessaire de le faire, qu'une seule approximation ne suffisait pas à donner une notion exacte du mouvement, soumis à des oscillations plus ou moins irrégulières, mais sans doute limitées. En effet, les recherches de MM. Gylgén, Tisserand, Newcomb tendent à prouver que, dans le cas où les mouvements s'approchent de la commensurabilité, les perturbations ne croissent pas pour cela au delà de toute limite, de manière à compromettre la stabilité du système.

» Voici les résultats des calculs poussés jusqu'aux termes en p du troisième degré inclus; j'ai aussi gardé le carré de la petite quantité $n - 2n'$.

» Les équations différentielles simultanées, faisant connaître les valeurs de p, q à substituer dans l'expression

$$\rho = p \cos 2\theta + q \sin 2\theta + 3(p^2 + q^2) - (p^2 - q^2) \cos 4\theta - 2pq \sin 4\theta + \dots,$$

$$\text{sont, en faisant } v = \frac{n - 2n'}{n - n'} - \frac{1}{4} \left(\frac{n - 2n'}{n - n'} \right)^2,$$

$$\frac{dp}{du} = - \left(v + \frac{v^2}{2} \right) q - 6(p^2 + q^2)q + 2 \frac{a}{a'} \frac{\mu'}{\mu} (P_1 q + P_2 pq \dots),$$

$$\frac{dq}{du} = + \left(v + \frac{v^2}{2} \right) p + 6(p^2 + q^2)p + 2 \frac{a}{a'} \frac{\mu'}{\mu} [Q_0 + Q_1 p + Q_2 (p^2 + q^2) + Q'_2 (p^2 - q^2) \dots];$$

$$P_1 = + 10,096, \quad Q_0 = - 1,191,$$

$$P_2 = - 2,978, \quad Q_1 = - 3,311,$$

$$Q_2 = + 19,999,$$

$$Q'_2 = - 19,592.$$

» Dans les termes ayant $\frac{\mu'}{\mu}$ en facteur, on s'est limité aux termes du second degré en p, q .

» L'intégration faite, on change u en θ et l'on efface les termes de ρ ayant θ en dehors des signes périodiques.

» Le premier point digne d'attention est le suivant. Dans le cas où il n'y a pas commensurabilité, on trouve, avec Laplace, en multipliant les deux équations différentielles par $-dq, +dp$ et intégrant,

$$p^2 + q^2 = \text{const.},$$

d'où résulte la stabilité des orbites relativement aux excentricités. La même analyse dans le cas actuel, si on laisse de côté les termes en $\frac{\mu'}{\mu} p^2 \dots$, conduit à cette intégrale

$$(p^2 + q^2)^2 + ap^2 + bq^2 + 2cp = \text{const.},$$

équation qui représente une section plane d'un tore. MM. de la Gournerie et Darboux, pour ne citer que ces deux géomètres, ont fait une étude approfondie de ces courbes, appelées *cycliques*, *lignes spiriques*,

» Au changement de forme analytique de l'intégrale répond un changement notable dans les conséquences. Tandis que dans le cas ordinaire la supposition de p, q très petits à une époque quelconque entraîne que p, q resteront toujours très petits, la même supposition, dans le cas de la commensurabilité, nécessite une distinction. Si, pour fixer les idées, e est comparable à $\frac{\mu'}{\mu}$, tant que $e = \sqrt{p^2 + q^2}$ sera très petit par rapport à $\sqrt[3]{\frac{\mu'}{\mu}}$, l'intégrale pourra être réduite à

$$ap^2 + bq^2 + 2cp = \text{const.};$$

de ce que p et q sont très petits à un moment donné, il ne s'ensuit plus qu'ils resteront toujours petits; q peut varier notablement.

» Mais il y a une limite à ces variations, parce que, e augmentant, le terme principal de l'intégrale devient

$$(p^2 + q^2)^2 = \text{const.},$$

de sorte que l'on retombe sur le cas habituel.

» On voit le rôle des termes du troisième degré dans les équations différentielles : ils ont la propriété de limiter les variations; M. Gylden les appelle *termes horistiques*.

» Essayons, en partant de ce qui précède, d'ajouter un complément à la théorie de la formation des planètes par la nébuleuse solaire, pour tenir compte des perturbations des planètes déjà formées. Voyons l'effet de Ju-

piter sur un système de molécules abandonnées par la nébuleuse dans des orbites à peu près circulaires, lors du voisinage de la conjonction avec Jupiter, là où doivent se produire dans la nébuleuse des marées considérables.

» S'il n'y a pas commensurabilité, la condition

$$p^2 + q^2 = \text{const.}$$

ayant lieu, les molécules continuent à décrire des orbites presque circulaires et le travail de condensation décrit par Laplace s'effectue.

» S'il y a commensurabilité approchée, les molécules divergent, parce que l'on a à peu près $\frac{dp}{dq} = 2q$ vers la conjonction, et que q varie notablement; le travail de condensation est donc gêné et la matière est dispersée avant d'avoir pu se réunir en corps de grandeur notable.

» Il est possible aussi que les petits astéroïdes, ayant des orbites assez excentriques, soient éliminés, comme le pense M. Kirkwood, par le fait de leur absorption dans l'atmosphère de la nébuleuse.

» Quoi qu'il en soit des explications précédentes, il reste à intégrer les deux équations simultanées

$$\frac{dp}{dq} = -\frac{\partial H}{\partial q} + P,$$

$$\frac{dq}{dp} = +\frac{\partial H}{\partial p} + Q,$$

en désignant par $H = h$ le premier membre de l'intégrale déjà considérée, par P et Q des termes en $\frac{\mu'}{\mu} p^2 \dots$

» L'intégration du système, en laissant de côté P et Q , dans une première approximation, dépend essentiellement de la théorie des fonctions elliptiques (1). Change-t-on de variables en posant

$$p = \alpha p \cos \omega + \beta,$$

$$q = \alpha p \sin \omega;$$

détermine-t-on les constantes α , β pour que $H = h$ soit réciproque par

(1) M. Gylden et M. Tisserand ont montré, il y a longtemps, l'intervention nécessaire des fonctions elliptiques dans les cas de commensurabilité. Voir, en particulier, la Note de M. Tisserand insérée dans le tome CIV des *Comptes rendus*, p. 259.

rapport à ρ , on a

$\frac{d\omega}{d\theta} =$ fonction rationnelle de $\sin \omega$, $\cos \omega$ et Δ ,

$$\Delta^2 = \frac{(b-a)\cos^2\omega + a - b + \frac{c}{\beta}}{a^2};$$

$a - b$ est indépendant de ν et contient $\frac{\mu'}{\mu}$ en facteur comme c .

» Si l'on a $\Delta^2 = 0$ pour certaines valeurs de ω , ω ne peut recevoir toutes les valeurs et doit osciller entre deux limites; c'est le cas dit de la *libration*. D'après les valeurs obtenues pour a , b , c , il ne peut y avoir de libration si $h > 0$.

» Une remarque est nécessaire : on a introduit l'arbitraire a ou $n = \sqrt{\frac{\mu}{a^3}}$ à la place de l'arbitraire de l'intégrale de Jacobi; mais il faut en fixer le sens. Pour cela, comme dans la théorie de la Lune, envisageant la solution particulière où p et q sont constants, ce qui donne

$$q = 0,$$

$$\left(\nu + \frac{\nu^2}{2}\right)p + 6p^3 + 2\frac{a}{a'}\frac{\mu'}{\mu}(Q_0 + Q_1p + \dots) = 0.$$

» On porte la valeur correspondante de ρ dans l'équation

$$\frac{d\theta}{dt} = \text{fonction de } \rho, \frac{d\rho}{d\theta};$$

on intègre par approximations successives, et la partie proportionnelle à t dans le développement de θ , soit $(n_1 - n')t$, fait connaître le moyen mouvement n_1 en fonction duquel n sera exprimé.

» Si ν est comparable à $\sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$, la valeur constante p_0 de p est du même ordre et aussi la différence entre n_1 et n ; si ν est comparable à $\frac{\mu'}{\mu}$, p_0 l'est à $\sqrt[3]{\frac{\mu'}{\mu}}$.

» J'avais déjà commencé ce travail quand a paru le Tome II de l'Ouvrage de M. Poincaré, *Les Méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*. Les Chapitres XIX à XXI traitent précisément le cas où le petit diviseur est représenté par un développement procédant suivant les puissances de $\sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$.

» Le Mémoire détaillé montrera, je l'espère, la simplicité et la conve-

nance des méthodes que j'ai suivies; elles sont, du reste, empruntées à Laplace. »

M. DARBOUTX présente à l'Académie une réimpression *fac simile* de l'Ouvrage de Néper : *Mirifici logarithmorum canonis constructio et eorum ad naturales ipsorum numeros habitudines* (édition de Lyon, 1620).

M. Darboux fait remarquer que cet Ouvrage, qui a été de tout temps très rare, contient aussi les *Propositiones ad triangula spherica faciliore calculo resolvenda*.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Membre libre, en remplacement de M. F. de Lesseps.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 68,

M. Adolphe Carnot obtient.	50 suffrages,
M. Lauth » 	9 »
M. Rouché » 	7 »
M. de Romilly » 	1 »

Il y a un bulletin blanc.

M. AD. CARNOT, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

MÉMOIRES LUS.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Transformations de la fibrine par l'action prolongée des solutions salines faibles*. Note de M. A. DASTRE.

« La plupart des substances albuminoïdes fraîches sont altérées à la longue par les sels neutres mélangés à leurs solutions. C'est le cas pour les globulines, solubles dans les liqueurs salines diluées. J'ai constaté qu'elles n'y peuvent être conservées longtemps sans éprouver des modifications plus ou moins profondes de leur solubilité, de leur précipitabilité ou de leur coagulabilité; c'est-à-dire, en définitive, des caractères qui ser-

vent à les spécifier. Les substances même qui ne sont pas initialement solubles n'échappent pas à cette action des dissolutions salines. C'est le cas pour la fibrine fraîche, dont les modifications forment l'objet de cette Note.

» Déjà antérieurement, j'ai montré que les solutions fortes ⁽¹⁾ d'un grand nombre de sels neutres opèrent une digestion de la fibrine, analogue aux premières phases d'une véritable digestion gastrique. Ces faits, intéressants pour l'histoire des albuminoïdes et de leur digestion, n'ont cependant pas d'application directe à l'être vivant. En effet, ces solutions concentrées ne se rencontrent point dans l'organisme : elles n'existent naturellement ni dans le milieu intérieur, ni dans le milieu ambiant. Tout autre est la condition des solutions faibles. Celles-ci existent partout dans l'organisme en présence des albuminoïdes, qui constituent les tissus. Le sang, la lymphe, l'urine, beaucoup de sécrétions sont essentiellement des solutions salines faibles.

» J'ai donc recherché l'action exercée sur la fibrine fraîche par différents sels, spécialement les chlorures et les iodures alcalins, le chlorure d'ammonium, les fluorures de sodium et d'ammonium. J'ai employé ces sels en solutions étendues d'un titre voisin, en ce qui concerne les chlorures, de celui des humeurs organiques, sang, urine, etc.; c'est-à-dire de 7 à 20 pour 1000, et pour les fluorures de 5 à 25 et 30 pour 1000. La fibrine fraîche, pesée d'avance, était immergée dans la solution saline et le flacon placé dans l'étuve à 40°, pendant un certain nombre de jours ou de semaines, pendant lesquels on observe les progrès de l'attaque.

» Ces expériences présentent une seule difficulté, mais elle est assez sérieuse, c'est d'écarter tous les agents capables d'altérer la fibrine, autres que celui dont on veut connaître l'effet, le sel. Ces agents perturbateurs sont les microorganismes et, d'autre part, les ferments solubles, fixés à la fibrine suivant l'opinion commune. Il faut d'autant plus de soins pour les exclure, que les conditions de l'opération sont éminemment favorables à leur intervention, à savoir : l'action prolongée pendant des semaines, la température de 40°, l'état frais de la fibrine, qui exclut la stérilisation par la chaleur, et enfin la présence de sels en minime proportion, qui est propice à la pullulation microbienne, tandis que les solutions concentrées lui sont contraires.

(1) A. DASTRE, *La digestion saline de la fibrine* (*Arch. de Physiologie*, p. 464 et 919; 1894.

» L'indication des précautions prises ne saurait trouver place ici : j'en réserve le détail à un Mémoire spécial (¹). Quelles qu'elles soient, il faut, dans chaque expérience, en vérifier après coup l'efficacité. Il faut chaque fois s'assurer de la non-intervention des microorganismes. Nous avons donc, dans chaque cas, pratiqué un examen direct par coloration au bleu de méthylène, une culture sur gélatine sensibilisée, une culture sur gélose, et en plus, très souvent, une culture en bouillon. C'est seulement lorsque toutes ces épreuves ont fourni un résultat négatif, que l'expérience est considérée comme valable et qu'elle est retenue. Si l'une des épreuves a été positive, si elle a décelé des microorganismes, fût-ce en très faible quantité, cela ne veut pas dire qu'ils soient les auteurs des transformations accomplies dans le contenu du flacon ; mais le doute seul en serait insupportable. Ces cas sont donc exclus.

» C'est dans ces conditions que l'on constate, avec les solutions faibles, des résultats identiques à ceux qu'ont fournis les solutions concentrées. La fibrine se délite, se résout en poussière et se dissout partiellement. Je n'ai pas observé de dégagement gazeux. La solution contient : une *fibro-globuline* α analogue au fibrinogène, coagulable vers 55° ; une *fibro-globuline* β , analogue à la sérum globuline, coagulable au-dessus de 75° ; enfin des propeptones ou protéoses donnant les trois réactions, ou les deux dernières tout au moins, des protéoses de la digestion gastrique ; enfin des traces de peptones. Quant aux proportions de ces corps, elles dépendent des quantités en présence et de la durée de l'opération.

» Avec les chlorures et les iodures, la digestion en solutions faibles est aussi énergique qu'en solutions fortes. Au contraire, avec les fluorures à 5 pour 100, l'action est minime ou nulle : l'attaque s'accroît à mesure que la liqueur est plus concentrée.

» Les faits précédents contiennent l'explication d'un certain nombre de particularités observées par les physiologistes. J'en citerai une seule, la *fibrinolyse*. Au cours de mes expériences sur l'influence des saignées répétées chez les animaux (²), j'ai eu l'occasion de constater un fait curieux, à savoir que la *fibrine*, laissée en contact avec son sang générateur, y disparaît dans des proportions souvent considérables, en moyenne de 8 pour 100 en vingt-quatre heures. La connaissance de cette particularité a permis, entre autres applications, la détermination précise de la quantité de fibrine d'un sang

(¹) *Archives de Physiologie*, avril 1895.

(²) A. DASTRE, *Fibrinolyse dans le sang* (*Arch. de Physiologie*, p. 661; 1893).

donné. L'explication restait à trouver. Nous voyons que l'action des sels du sang suffit à en rendre compte; et cette supposition se trouve confirmée par la constatation de la présence des propeptones dans le sang défibriné au contact duquel a séjourné la fibrine.

» Enfin les différentes variétés de fibrine sont plus ou moins sensibles à l'action des solutions salées. La plus attaquable est la *néo-fibrine* ⁽¹⁾, obtenue de l'animal qui a subi des saignées et des réinjections successives de sang défibriné. La fibrine du chien est plus résistante que celle du porc et celle du cheval. »

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Sur les variations des latitudes terrestres.* Note de M. F. GONNESSIAT, présentée par M. Tisserand.

« J'ai continué en 1894, à l'observatoire de Lyon, mes recherches sur le déplacement du pôle. Les mesures au cercle méridien ont porté sur dix-huit étoiles circumpolaires, avec ce perfectionnement que les apozéniths ont été conclus exclusivement d'observations conjuguées, directes et réfléchies. Les résultats obtenus font suite à ceux qui ont paru dans le *Bulletin astronomique* de M. Tisserand (juin-juillet 1894), et étendent à près de dix ans une série de déterminations du même auteur, avec le même instrument. De cet ensemble de recherches se dégagent des conclusions nouvelles, que je demande à l'Académie la permission de lui exposer.

» On sait que la loi assignée par M. Chandler aux variations de la latitude comporte un terme dont la période τ , est voisine de 430 jours, et un second terme à période annuelle,

$$\varphi = \varphi_0 - r_1 \cos(t - T_1) \frac{360}{\tau_1} - r_2 \cos(\odot - G).$$

» Les astronomes sont à peu près d'accord sur la durée τ_1 , mais non encore sur l'amplitude r_1 ; M. Chandler l'a prise successivement entre 0'', 12 et 0'', 17. L'inégalité annuelle paraît certaine depuis que l'éminent astronome a établi (*A. J.*, 330) la dépendance du paramètre G avec la lon-

(1) A. DASTRE, *Sur la défibrination du sang artériel*, p. 175; 1893.

gitude du lieu d'observation; mais l'amplitude r_2 , fixée d'abord à $0''$, 15, a été réduite progressivement à $0''$, 08 ou $0''$, 09.

» De cette dernière inégalité je ne dirai rien aujourd'hui. Je n'ai en vue que des observations faites *en moyenne à la même heure de temps solaire*. Comme je l'ai expliqué au *Bulletin*, il résulte de cette circonstance que le terme annuel prend une valeur constante dans l'expression de l'apozénith d'une étoile donnée, et ne se sépare pas de la déclinaison. Par la détermination simultanée de la déclinaison et de la latitude, on obtient donc pour correction de latitude, au lieu de la valeur réelle $\Delta\varphi$, une valeur $(\Delta\varphi)$ indépendante de l'oscillation annuelle; si l'on représente par $d\varphi$ l'ensemble des autres termes périodiques, et par $\Delta\varphi_0$ la constante qui définit la latitude moyenne, on a

$$(\Delta\varphi) = \Delta\varphi + r_2 \cos(\odot - G) = \Delta\varphi_0 + d\varphi.$$

» Or les 81 valeurs moyennes de $(\Delta\varphi)$, obtenues à Lyon de 1885 à 1895, mettent en évidence *deux périodes nouvelles* : l'une de 650 à 660 jours, l'autre de 9 à 10 ans. Aux termes qui leur correspondent, on affectera respectivement les indices 3 et 4.

» Pour mesurer les durées τ et les vitesses n des arguments, on adopte provisoirement les nombres suivants, rapportés à l'année tropique :

$$\begin{array}{lll} \tau_1 = 1,177; & \tau_3 = 1,80; & \tau_4 = 9,3; \\ n_1 = 306^\circ; & n_3 = 200^\circ; & n_4 = 38^\circ, 7. \end{array}$$

» La valeur de n_4 est nécessairement encore incertaine; il a paru plausible de la faire égale au double du déplacement du nœud lunaire.

» Les paramètres du terme 4 ont été obtenus graphiquement, les autres par la méthode des moindres carrés. On a trouvé

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_0 &= + 0'', 91, & \text{d'où} & \quad \varphi_0 = 45^\circ 41' 40'', 91; \\ d\varphi &= - 0'', 21 \cos(t - 90,00) n_1 \\ &\quad - 0'', 065 \cos(t - 90,90) n_3 - 0'', 10 \cos(t - 89,0) n_4. \end{aligned}$$

» Le Tableau qui suit établit la comparaison, pour les maxima et les minima, entre les époques et les amplitudes calculées (C) d'après cette formule, et les mêmes éléments relevés (O) sur la courbe moyenne des

variations observées :

Maxima.						Minima.					
Époques.			Amplitudes.			Époques.			Amplitudes.		
O.	C.	O - C.	O.	C.	O - C.	O.	C.	O - C.	O.	C.	O - C.
85,95	85,91	+0,04	+0,27	+0,25	+0,02	86,50	86,49	+0,01	-0,28	-0,13	-0,15
86,98	87,01	-0,03	+0,13	+0,15	-0,02	87,57	87,62	-0,05	-0,24	-0,30	+0,06
88,30	88,22	+0,08	+0,21	+0,19	+0,02	88,58	88,86	+0,02	-0,33	-0,35	+0,02
89,40	89,45	-0,05	+0,07	+0,09	-0,02	89,96	90,00	-0,04	-0,26	-0,22	-0,04
»	90,56	»	»	+0,13	»	»	91,13	»	»	-0,26	»
91,70	91,78	-0,08	+0,31	+0,31	0,00	92,42	92,38	+0,04	-0,17	-0,17	0,00
93,04	92,97	+0,07	+0,25	+0,26	-0,01	93,55	93,52	+0,03	-0,06	-0,05	-0,01
94,10	94,08	+0,02	+0,35	+0,29	+0,06	94,64	94,69	-0,05	-0,17	-0,18	+0,01
»	95,29	»	»	+0,32	»	»	95,93	»	»	-0,22	»

» L'accord est assurément meilleur qu'on n'osait le prévoir. De ce fait, l'inégalité à longue période acquiert dès maintenant un très haut degré de probabilité, bien que quelques années encore soient nécessaires pour sa confirmation définitive. Quant à l'inégalité 3, son existence ne paraît pas douteuse. Ce n'est pas la loi de M. Chandler, limitant au terme 1 l'expression de $d\varphi$, qui peut rendre compte de la fluctuation bien constatée des valeurs tropiques.

» Il va de soi que l'expression proposée convient seulement au méridien de Lyon; il est vraisemblable que la longitude doit figurer dans chaque argument.

» Dans l'examen très bienveillant qu'il a fait de mes observations, M. Chandler remarque (*A. J.*, 334) que la valeur de r_1 , qu'il en tire par la méthode des moindres carrés est seulement $0'',175$, alors que j'indiquais $0'',22$. Or, on vient de voir que le choix d'une fonction suffisamment complète conduit à $0'',21$.

» Voici la liste des étoiles régulièrement suivies et les déclinaisons : les (δ) sont affectées de l'inégalité annuelle; les δ sont corrigées dans l'hypothèse que $r_2 \cos(\odot - G) = 0'',08 \cos \odot$.

Noms.	1895,0.			Var. ann. 95-96.
	α .	(δ).	δ .	
2 ^e P ^{te} Ourse.....	0.54 ^m	85.41.37,13	37,18	+19,49
α P ^{te} Ourse.....	1.20	88.44.52,53	52,57	+18,82
1235 B.A.C.	4. 4	85.16.40,13	40,12	+ 9,76

1895,0.

Noms.	α .	(δ).	δ .	Var. ann. 95-96.
698 Carr.....	4 ^h .55 ^m	85 ^o .49'.18",83	18",80	+ 5",56
51 H. Céphée.....	6.51	87.12.43,46	43,40	— 4,51
2320 B.A.C.....	7.52	88.56.47,73	47,66	— 9,48
1 H. Dragon.....	9.22	81.47.24,64	24,56	—15,50
3495 B.A.C.....	10.14	84.47. 7,45	7,37	—18,00
4165 B.A.C.....	12.14	88.16.54,97	54,91	—19,95
5140 B.A.C.....	15.11	87.38.11,35	11,34	—13,46
ϵ P ^{te} Ourse.....	16.57	82.12.35,10	35,13	— 5,47
δ P ^{te} Ourse.....	18. 6	86.36.45,00	45,05	+ 0,58
λ P ^{te} Ourse.....	19.28	88.58.39,26	39,33	+ 7,48
7169 B.A.C.....	20.33	81. 4.38,28	38,36	+12,46
76 Dragon.....	20.50	82. 8.32,11	32,19	+13,57
7504 B.A.C.....	21.21	86.36. 7,58	7,66	+15,40
3441 Carr.....	22.22	85.34.45,83	45,91	+18,28
8213 B.A.C.....	23.28	86.43.41,66	41,73	+19,87

» Toutes ces étoiles, sauf 698 Carr., [$\alpha(1895,0) = 4^h 54^m 34^s,1$], ont leurs positions apparentes calculées dans la *Connaissance des Temps*, les *Éphémérides* de M. Lœwy ou le *Berliner Jahrbuch*. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie du système des équations différentielles*. Note de M. A.-J. STODOLKIEVITZ.

« Dans le cas où le système donné des équations différentielles

$$(1) \quad dx_{r+1} = X_{r,1} dx_1 + X_{r,2} dx_2 + X_{r,3} dx_3 + X_{r,4} dx_4 \quad (n \geq 6, r = 1, 2, \dots, n-4)$$

équivalent au système relatif

$$(2) \quad dx_{r+2} = A_{r,1} dx_1 + A_{r,2} dx_2 \quad (r = 1, 2, \dots, n-2),$$

les coefficients X doivent satisfaire à certaines conditions d'intégrabilité, dont la forme est autre que des conditions connues.

» Si, dans le système (1), nous introduisons à la place de dx_3, dx_4 les valeurs que nous obtenons des deux premières équations du système (2), alors, en comparant les coefficients correspondants des systèmes mentionnés, nous obtiendrons facilement les liaisons suivantes :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_{r,1} + X_{r,3} A_{1,1} + X_{r,4} A_{2,1} = A_{r+2,1}, \\ X_{r,2} + X_{r,3} A_{1,2} + X_{r,4} A_{2,2} = A_{r+2,2} \end{array} \right\} \quad (r = 1, 2, \dots, n-4).$$

» Les conditions d'intégrabilité du système (2) peuvent être exprimées de cette manière

$$\frac{\partial A_{s,1}}{\partial x_2} - \frac{\partial A_{s,2}}{\partial x_1} + \sum_{t=1}^{t=n-2} \left(A_{t,2} \frac{\partial A_{s,1}}{\partial x_{t+2}} - A_{t,1} \frac{\partial A_{s,2}}{\partial x_{t+2}} \right) = 0$$

$$(s = 1, 2, \dots, n-2),$$

et, après en avoir éliminé toutes les quantités $A_{r+2,1}$, $A_{r+2,2}$ à l'aide des équations (3), nous en obtiendrons facilement

$$(4) \left\{ \begin{aligned} & A_{1,1}[(X_{s,3})_2 - (X_{s,2})_3] + A_{1,2}[(X_{s,1})_3 - (X_{s,3})_1] \\ & + A_{2,1}[(X_{s,4})_2 - (X_{s,2})_4] + A_{2,2}[(X_{s,1})_4 - (X_{s,4})_1] \\ & + (A_{1,2}A_{2,1} - A_{1,1}A_{2,2})[(X_{s,4})_3 - (X_{s,3})_4] + (X_{s,1})_2 - (X_{s,2})_1 = 0 \end{aligned} \right.$$

$$(s = 1, 2, \dots, n-4),$$

où le symbole $()_j$ désigne

$$()_j = \frac{\partial}{\partial x_j} + \sum_{r=1}^{r=n-4} X_{r,j} \frac{\partial}{\partial x_{r+4}}.$$

On remarque facilement que le système des équations (4) est indéterminé et que, par conséquent, les coefficients relatifs doivent être proportionnels entre eux

$$\begin{aligned} \frac{(X_{k,3})_2 - (X_{k,2})_3}{(X_{l,3})_2 - (X_{l,2})_3} &= \frac{(X_{k,1})_3 - (X_{k,3})_1}{(X_{l,1})_3 - (X_{l,3})_1} = \frac{(X_{k,4})_2 - (X_{k,2})_4}{(X_{l,4})_2 - (X_{l,2})_4} \\ &= \frac{(X_{k,1})_4 - (X_{k,4})_1}{(X_{l,1})_4 - (X_{l,4})_1} = \frac{(X_{k,3})_3 - (X_{k,3})_4}{(X_{l,3})_3 - (X_{l,3})_4} = \frac{(X_{k,1})_2 - (X_{k,2})_1}{(X_{l,1})_2 - (X_{l,2})_1}. \end{aligned}$$

Les dernières équations représentent les conditions d'intégrabilité pour les indices k et l , dans le cas où le système (1) renferme seulement deux variables indépendantes x_1 , x_2 et que toutes les autres x_3, \dots, x_n sont des variables dépendantes. »

MÉCANIQUE. — *Sur la définition générale du frottement.*

Note de M. PAUL PAINLEVÉ.

« Soit S un système de n points matériels M assujettis à des liaisons et dont on rapporte le mouvement à des axes quelconques $Oxyz$. Soit $(F) = m(\gamma)$, sa force totale (*relative aux axes* $Oxyz$) qui s'exerce sur le point M de masse m ; soit $(F') = m(\gamma')$ la force (*relative à* $Oxyz$) qui s'exercerait sur le point M , si (sans rien changer d'ailleurs) l'on suppri-

maît les éléments matériels immédiatement en contact avec lui et qui l'empêchent d'occuper une position arbitraire autour de sa position actuelle ; soit enfin (R) la force *absolue* exercée sur M par les éléments matériels en question : (F) est égale à $(F') + (R)$. Par définition, (F') est dite la *force active* et (R) la *réaction* qui s'exerce sur M .

» Toute hypothèse faite sur les réactions, qui sont des forces absolues, est indépendante du choix des axes. Ceci posé, le système S sera dit *sans frottement* si le travail des réactions, pour tout déplacement virtuel compatible avec les liaisons, est nul. Dans cette hypothèse, la connaissance des forces actives suffit à déterminer le mouvement de S et les réactions.

» Quand l'hypothèse précédente n'est pas réalisée, soit (R) la réaction qui s'exerce sur M , (R') celle qui s'exercerait sur M si le système était sans frottement. La différence $(R) - (R') = (\rho)$ est dite *force de frottement*, et la force (R') est dite *force de liaison*. Le système de segments (ρ) jouit, quelles que soient les lois de frottement, de propriétés géométriques remarquables. On a d'abord

$$\sum \frac{R^2}{m} = \sum \frac{R'^2}{m} + \sum \frac{\rho^2}{m}.$$

De plus, le déplacement de S , où chaque point (M) subit le déplacement $\frac{(\rho)}{m} \delta t$ est un déplacement virtuel. Les forces (R) se trouvent ainsi décomposées en forces (ρ) et (R') qui répondent à ces deux conditions : 1° *Le travail virtuel des (R') est nul*; 2° *le déplacement $\frac{(\rho)}{m} \delta t$ imposé à chaque point M constitue un déplacement virtuel de S* . On montre que, pour un ensemble quelconque de segments, une telle décomposition est toujours possible et d'une seule manière : en sorte qu'il est loisible encore de définir les forces de frottement et de liaison d'après cette décomposition.

» Ces définitions adoptées, le théorème de Gauss sur l'écart s'énonce ainsi : *Pour que l'écart d'un système soit constamment minimum, il faut et il suffit que le système soit sans frottement*.

» Dans les applications, les forces actives sont données. D'autre part, S étant placé à l'instant t dans des conditions initiales *quelconques* et soumis à certaines forces actives, l'expérience montre que les forces de frottement sont déterminées : d'une façon plus précise, les composantes ρ_x, ρ_y, ρ_z des forces (ρ) sont des fonctions de q_i, q'_i, t et des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_1, \dots, \lambda_p$. On dira qu'on connaît la *loi de frottement* de S , quand on aura déterminé *empiriquement* ces fonctions. Les équations de la Mécanique permettent alors de calculer le mouvement. Je laisse de

côté ici le cas particulier du frottement *au repos*, qui exige quelques modifications.

» Il est bien facile d'énumérer des types de liaisons simples pour lesquelles les définitions précédentes sont adéquates à notre notion vulgaire du frottement. Pour des liaisons plus compliquées, la concordance est moins immédiate, mais elle ressort de la remarque suivante : imaginons que les liaisons de S résultent de la *combinaison* de deux groupes de liaisons *matérielles* G_1 et G_2 , et représentons par S_1, S_2 le système S soumis aux seules liaisons G_1 ou G_2 . La réaction (R) qui s'exerce à chaque instant sur le point M de S est la somme géométrique des réactions $(R_1), (R_2)$ exercées sur M par les obstacles G_1, G_2 . Pour le système S_1 , les forces (R_1) sont décomposables, d'après la définition générale, en forces de frottement et de liaison (ρ_1) et (R'_1) et la même remarque s'applique aux forces R_2 . Ce qu'il importe d'observer, c'est que, si (ρ) ne coïncide pas en général avec $(\rho_1) + (\rho_2) = (\rho')$, du moins les forces (ρ) se déduisent immédiatement des forces (ρ') et ont même travail pour tout déplacement virtuel de S . Enfin, *les lois de frottement de S_1 et de S_2 déterminent celle de S* , pourvu que les liaisons matérielles $G_1 + G_2$ ne soient pas *surabondantes* ⁽¹⁾.

» En particulier, admettons que les liaisons G_1 soient sans frottement et qu'on connaisse la loi de frottement des liaisons G_2 : pour tout déplacement virtuel compatible avec les liaisons G_1 , le travail τ des forces (ρ) est alors connu en fonction du travail τ' des forces (R') ; inversement, si l'on connaît τ en fonction de τ' , la loi de frottement de S est déterminée. Il est donc loisible de remplacer les forces (ρ) et (R') par deux systèmes de forces qui aient respectivement même travail que les (ρ) et les (R') pour tout déplacement virtuel compatible avec les liaisons G_1 ; par exemple, au lieu des forces R , on peut décomposer les forces R_2 en segments (ρ) et (R') , et appeler forces de frottement et de liaison ces nouveaux segments.

» Si notamment S est un solide assujéti à des liaisons, les liaisons mutuelles des points de S étant sans frottement, on se bornera à décomposer les réactions *extérieures* en segments (ρ) et (R') ; les segments (ρ) (ou tout autre système de segments *géométriquement équivalent*) seront les forces de frottement, et les segments (ρ') les forces de liaison.

(¹) D'une façon précise, j'entends par là que (les liaisons G_1 et G_2 se traduisant respectivement par l et m relations distinctes) ces $(l + m)$ relations, prises ensemble, sont encore distinctes. Quand les liaisons matérielles sont *surabondantes*, on peut les simplifier sans changer les liaisons géométriques : si, par exemple, S est un solide dont i points sont en outre assujéti à rester dans un même plan fixe, il y a surabondance dès que i dépasse 3.

» Plus généralement, quand les liaisons de S résultent de la combinaison (*non surabondante*) de s groupes de liaisons G_1, \dots, G_s dont l'un, soit G_1 , est sans frottement, la connaissance des lois de frottement des liaisons $(G_1 + G_2), \dots, (G_1 + G_s)$ suffit à déterminer la loi de frottement de S .

» Ce qui précède s'étend sans peine aux systèmes *continus* dont la position dépend d'un nombre *fini* de paramètres. Insistons sur le cas des solides : si S est un solide assujetti à la seule condition de toucher en un point P une surface fixe Σ , les définitions précédentes introduisent comme forces de frottement et de liaison les composantes tangente et normale à Σ de la réaction extérieure unique appliquée en P . En réalité, S et Σ sont en contact le long d'une petite surface, mais on peut toujours remplacer les réactions de Σ par une force unique (R) appliquée en P et un couple d'axe (Γ) : la définition générale donne encore comme force de liaison la composante R_n de R , et comme forces de frottement (R_t) et (Γ) ; pour qu'il n'y ait pas frottement, il faut et il suffit que les réactions se réduisent à R_n ; quand il n'en est pas ainsi, les composantes (Γ_n) et (Γ_t) de Γ s'opposent la première au *pivotement*, la seconde au *roulement* de S ; R_t s'oppose au *glissement*. Les conditions initiales de S étant données, l'observation montre que (R_t) , (Γ_n) , (Γ_t) sont déterminés en direction et sens, et proportionnels à R_n , les trois coefficients de proportionnalité devant être mesurés empiriquement. Des conclusions analogues s'appliquent à toutes les liaisons où le solide *n'a qu'un point de contact* avec les obstacles.

» Quand le système S est formé de solides assujettis à de telles liaisons, les lois de frottement de chaque liaison suffisent à déterminer celle de S , pourvu que les liaisons ne soient pas surabondantes. Quand il y a surabondance, il faut, ou faire des hypothèses sur l'élasticité du solide, ou étudier directement par l'expérience la loi de frottement de S .

» Les généralités précédentes s'étendent sans peine à tous les systèmes continus (fils et membranes inextensibles, fluides incompressibles) dont les éléments restent identiques à eux-mêmes. Pour les fluides compressibles, etc., des difficultés nouvelles s'introduisent. C'est là un point sur lequel je reviendrai ultérieurement. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Fourier*. Note de M. LE ROY, présentée par M. Poincaré.

« Envisageons un domaine D limité par une surface fermée S . Le problème des températures stationnaires consiste à trouver une fonction

continue $V(x, y, z)$ jouissant des propriétés suivantes :

$$\Delta V + \varphi = 0 \dots \quad \text{dans } D, \quad \frac{dV}{dn_i} = hV \dots \quad \text{sur } S,$$

h étant une constante positive donnée et $\varphi(x, y, z)$ une fonction donnée.

» Soit S' une surface fermée tracée à l'intérieur de D : on suppose que S' a le même ordre de connexion que S et qu'il existe une correspondance univoque entre les points M de S et les points M' de S' . Soit λ un paramètre compris entre 0 et 1. Cherchons une fonction W jouissant des propriétés suivantes :

$$\Delta W + \varphi = 0 \dots \quad \text{dans } D, \quad W_M = \lambda W_{M'} \dots \quad \text{sur } (S, S').$$

Pour cela, faisons les approximations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta W_0 + \varphi = 0 \dots & \quad \text{dans } D, & \Delta W_i + \varphi = 0 \dots & \quad \text{dans } D, \\ W_0 = 0, \dots & \quad \text{sur } S, & W_i = \lambda W'_{i-1} \dots & \quad \text{sur } (S, S'). \end{aligned}$$

On peut, sans restreindre la généralité, supposer $\varphi \geq 0$. Alors on a

$$W_i > 0, \quad W_i < W_{i+1}, \quad W_i < N,$$

N étant un nombre assignable. On conclut de là l'existence d'une limite W et, en appliquant le théorème de Harnack à la série

$$\Sigma (W_{i+1} - W_i),$$

on trouve que W résout le problème proposé.

» De même, soit Φ une fonction définie pour tous les couples de points correspondants de S et S' . On peut trouver une fonction $U(x, y, z)$ telle que

$$\Delta U = 0 \dots \quad \text{dans } D, \quad U = \lambda U' + \Phi \dots \quad \text{sur } (S, S').$$

Nous appellerons la surface S' *surface caractéristique* et le paramètre λ *paramètre caractéristique*.

» On peut considérer W comme une fonction de (x, y, z, λ) , si l'on prend pour S' une surface parallèle à S et si l'on pose

$$\lambda = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad \alpha = \frac{h}{2} \delta,$$

δ étant la distance de S à S' . On vérifie sans peine que W est une fonction continue de λ pour toute valeur de λ comprise entre 0 et 1. Enfin il est possible d'assigner à W une limite supérieure indépendante de λ .

» Cela posé, considérons la fonction U telle que

$$\Delta U = 0 \dots \quad \text{dans } D, \quad U = \lambda U' + W' - \frac{4\lambda}{h(1+\lambda)^2} \frac{dW'}{dn_i} \dots \quad \text{sur } (S, S').$$

Sachant assigner à W une limite supérieure indépendante de λ , on peut, si S a en tout point une courbure finie, assigner aussi à U une limite supérieure indépendante de λ . Enfin on démontre que U est la dérivée de W par rapport à λ .

» Considérons une suite de surfaces S_i parallèles à S et tendant vers S . Il lui correspond une suite de paramètres λ_i tendant vers 1. Soit W_{λ_i} la fonction qui correspond à chaque groupe caractéristique (S_i, λ_i) . On a

$$W_{\lambda_{i+1}} - W_{\lambda_i} = (\lambda_{i+1} - \lambda_i) U_{\lambda_i}, \quad |W_{\lambda_{i+1}} - W_{\lambda_i}| < (\lambda_{i+1} - \lambda_i) N,$$

λ_i étant compris entre λ_i et λ_{i+1} et N ne dépendant pas de l'indice i . On conclut de là que la série

$$\Sigma (W_{\lambda_{i+1}} - W_{\lambda_i})$$

converge absolument et uniformément dans tout le domaine D . Donc la suite W_{λ_i} a une limite V et l'on voit que cette limite vérifie l'équation

$$\Delta V + \phi = 0$$

en appliquant le théorème de Harnack.

On a

$$W_{\lambda_i}^{S_i} - W_{\lambda_i}^S = \alpha_i (W_{\lambda_i}^{S_i} + W_{\lambda_i}^S) \dots \text{ sur } (S, S_i).$$

D'où, en appliquant le théorème des accroissements finis et en désignant par Σ_i une surface parallèle à S et comprise entre S et S_i ,

$$V^{S_i} - V^S = \alpha_i (W_{\lambda_i}^{S_i} + W_{\lambda_i}^S) + \delta_i \frac{d(V - W_{\lambda_i})^{\Sigma_i}}{dn_i}.$$

Or

$$\frac{d(V - W_{\lambda_i})^{\Sigma_i}}{dn_i}$$

tend vers zéro quand δ_i tend vers zéro. On conclut de là

$$\lim \frac{V^{S_i} - V^S}{\delta_i} = h V^S.$$

» Donc $\frac{dV}{dn_i}$ existe et satisfait à l'équation du rayonnement. Par suite, V résout le problème des températures stationnaires.

» Les considérations qui précèdent permettent de construire une fonction analogue à la fonction de Green, mais satisfaisant sur le bord du domaine D à l'équation du rayonnement. Par suite, en suivant une voie ouverte par M. Poincaré, on peut établir l'existence d'une suite illimitée de constantes positives et indéfiniment croissantes ξ_i^2 auxquelles corres-

pondent des fonctions continues U_i telles que

$$\Delta U_i + \xi_i^2 U_i = 0 \quad \text{dans } D, \quad \frac{dU_i}{dn_i} = hU_i \quad \text{sur } S, \quad \int_{(S)} U_i^2 d\tau = 1$$

chacune des fonctions U_i étant au plus de l'ordre de grandeur de ξ_i^2 .

» Tout cela posé, en combinant la méthode exposée dans la présente Note avec la méthode exposée dans une Note récente au sujet du refroidissement d'un corps solide par communication, on peut résoudre avec une entière rigueur le problème du refroidissement d'un corps solide par rayonnement, c'est-à-dire trouver une fonction continue $V(x, y, z, t)$ jouissant des propriétés suivantes :

$$\Delta V = \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{dans } D, \quad \frac{dV}{dn_i} = hV \quad \text{sur } S, \quad V = \varphi(x, y, z) \quad \text{pour } t = 0.$$

On déduit de là la possibilité du développement d'une fonction arbitraire en série de fonctions U_i .

» Les résultats précédents s'étendent sans peine aux cas où il y a des sources de chaleur intérieures au corps, où le pouvoir émissif n'est pas le même en tous les points de la surface du corps, où le milieu ambiant n'est pas à une température uniforme, enfin où la conductibilité varie avec la température. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Absorption de la lumière dans les cristaux uniaxes*. Note de M. G. MOREAU, présentée par M. Poincaré.

« Dans un cristal uniaxe, l'ellipsoïde de distribution de l'éther, que j'ai défini dans une Note précédente, est un ellipsoïde de révolution dont l'axe coïncide avec l'axe du cristal.

» En prenant cet axe comme axe des Z et deux droites quelconques, perpendiculaires dans un plan normal, comme axes des x et des y , les coefficients des équations du mouvement lumineux se simplifient.

» Les coefficients $p, q, r^{(1)}$ sont nuls, et l'on a

$$\begin{aligned} P &= Q = \gamma = \varphi(4A_1 + C_1), \\ R &= \varphi(2A_1 + 3C_1) = \gamma_1. \end{aligned}$$

(¹) *Comptes rendus*, 30 juillet 1894.

φ est une constante et A_1 et C_1 les inverses des carrés des demi-axes de l'ellipsoïde de distribution.

» Les équations du mouvement lumineux sont alors

$$\xi \text{ ou } \eta \left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = A \Delta^2 \xi + \beta (U - \xi) + \gamma \frac{\partial (U - \xi)}{\partial t} \\ \rho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = C \Delta^2 \zeta + \beta_1 (W - \zeta_2) + \gamma_1 \frac{\partial (W - \zeta)}{\partial t} \end{array} \right\} \text{Éther,}$$

avec les équations correspondantes du mouvement d'une molécule matérielle M ;

$$U \text{ ou } V \left\{ \begin{array}{l} M \frac{\partial^3 U}{\partial t^2} = \alpha U + \beta (\zeta - U) + \gamma \frac{\partial (\xi - U)}{\partial t}, \\ M \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = c W + \beta_1 (\zeta - W) + \gamma_1 \frac{\partial (\xi - W)}{\partial t}. \end{array} \right.$$

De ces équations on tire facilement celles d'une onde normale à une direction Oz_1 située dans le plan zOx et qui fait l'angle α avec l'axe du cristal. En prenant pour nouvel axe des x , Ox_1 perpendiculaire à Oz_1 et conservant l'ancien axe des y , il vient

$$\text{Éther...} \left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = B \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x_1^2} + H (U_1 - \xi_1) + \Omega \frac{\partial (U_1 - \xi_1)}{\partial t}, \\ \rho \frac{\partial^2 \eta_1}{\partial t^2} = A \frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2} + \beta (V_1 - \eta_1) + \gamma \frac{\partial (V_1 - \eta_1)}{\partial t}, \end{array} \right.$$

et

$$\text{Matière.} \left\{ \begin{array}{l} M \frac{\partial^2 U_1}{\partial t^2} = \mathfrak{A} U_1 + H (\xi_1 - U_1) + \Omega \frac{\partial (\xi_1 - U_1)}{\partial t}, \\ M \frac{\partial^2 V_1}{\partial t^2} = \alpha V_1 + \beta (\eta_1 - V_1) + \gamma \frac{\partial (\eta_1 - V_1)}{\partial t}, \end{array} \right.$$

où

$$B = A \cos^2 \alpha + c \sin^2 \alpha,$$

$$H = \beta \cos^2 \alpha + \beta_1 \sin^2 \alpha,$$

$$\Omega = \gamma \cos^2 \alpha + \gamma_1 \sin^2 \alpha,$$

$$\mathfrak{A} = \alpha \cos^2 \alpha + c \sin^2 \alpha.$$

De ces équations on déduit :

» 1° L'onde ordinaire qui vibre parallèlement à Oy aura un coefficient d'absorption constant quelle que soit la valeur de α .

» Ce coefficient d'absorption sera K_{ord} . Il est donné par

$$(1) \quad \frac{K_{\text{ord}}}{V_{\text{ord}}} = \frac{\gamma}{2A} \frac{(Mn^2 + \alpha)^2}{(Mn^2 + \alpha - \beta)^2 - n^2 \gamma^2},$$

où n est le nombre de vibrations de l'onde en l'unité de temps et V_0 la vitesse de propagation de l'onde. Elle est d'ailleurs donnée par

$$(2) \quad \frac{1}{V_0^2} - \frac{K_0^2}{n^2} = \frac{\rho}{A} + \frac{Mn^2 + a}{An^2} \times \frac{n^2\gamma^2 - \beta(Mn^2 + a - \beta)}{n^2\gamma^2 + (Mn^2 + a - \beta)^2}.$$

La formule (2) montre que si le cristal est peu absorbant, la réfraction de l'onde n'est guère modifiée par l'absorption.

» 2° L'onde extraordinaire qui vibre suivant Ox_1 sera absorbée suivant une *seule* exponentielle. Son coefficient d'absorption variera avec l'inclinaison de l'onde sur l'axe du cristal. Il est donné par

$$(3) \quad \frac{K}{V} = \frac{\Omega}{2B} \frac{(Mn^2 + A)^2}{(Mn^2 + A - H)^2 + n^2\Omega^2}.$$

» La vitesse V de propagation est donnée par une formule analogue à (2). Ici encore, la modification apportée à la réfraction par l'absorption est faible.

» Si l'on se rappelle que A et Ω sont très petits à côté de M et n , on déduit facilement de (3) :

$$(4) \quad \frac{K}{N} = R' \frac{K_0}{N_0} \cos^2 \alpha + S' \frac{K_e}{N_e} \sin^2 \alpha,$$

où

$$R' = \frac{(Mn^2 - \beta) [M\rho n^2 - \beta(M + \rho)]}{(Mn^2 - H) [M\rho n^2 - H(M + \rho)]},$$

S' a la même forme que R' , β_γ est remplacé par β_1 .

» Pour les cristaux faiblement biréfringents, β , β_1 et H sont peu différents; alors la formule (4) prend la forme plus simple

$$(5) \quad \frac{K}{N} = \frac{K_0}{N_0} \cos^2 \alpha + \frac{K_e}{N_e} \sin^2 \alpha,$$

où N_0 et N_e sont les indices principaux de réfraction et N l'indice de l'onde considérée.

» La formule (5) représente bien les résultats obtenus par M. Camichel ⁽¹⁾ dans l'étude de l'absorption de plusieurs variétés de tourmalines.

» I. Avec une tourmaline brune très absorbante, on a, pour la lumière du sodium, avec une approximation voisine du $\frac{1}{60}$,

$$K_e = 2,636, \quad K_{10} = 3,508, \quad K_{20} = 5,915;$$

(1) *Thèse de Doctorat*. Gauthier-Villars, 1895.

les chiffres 10 et 20 représentent le nombre de degré de l'angle de la vibration extraordinaire avec l'axe du cristal.

» Avec ces nombres, j'ai déduit de la formule (5)

$$K_0 = 31,05 \quad \text{avec} \quad K_{10} \quad \text{et} \quad K_e,$$

$$K_0 = 31,9 \quad \text{avec} \quad K_{20} \quad \text{et} \quad K_e.$$

» II. Avec une tourmaline verte parallèle à l'axe, on a mesuré

$$K_e = 0,3147, \quad K_{20} = 0,5751,$$

$$K_0 = 2,659, \quad K_{30} = 0,89.$$

» La formule (5) m'a donné

$$K_{20} = 0,585 \quad \text{et} \quad K_{30} = 0,895.$$

» III. Avec une tourmaline verte normale à l'axe, l'expérience a donné

$$K_0 = 1,460, \quad K_{70} = 1,307, \quad K_{80} = 0,9389.$$

» Par la formule (5), j'ai calculé K_e , puis K_{70} , et j'ai trouvé

$$K_{70} = 1,295.$$

» La concordance est donc parfaite, sauf pour la tourmaline brune très absorbante. Il est probable que pour celle-ci, c'est la formule (4) qui serait vérifiée.

» Dans tous ces calculs, les indices N ont été calculés au moyen des indices principaux.

» On peut conclure que la symétrie de l'absorption uniaxe n'est pas aussi complète que la théorie de l'ellipsoïde d'absorption l'indique. La dissymétrie est d'autant plus grande que le cristal est plus biréfringent. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le potentiel d'une surface électrisée.*

Note de M. **JULES ANDRADE.**

« 1. La discontinuité de la couche électrique, qui joue un rôle important dans la théorie de l'électricité statique, a été souvent démontrée. La rigueur des démonstrations n'est pas toujours incontestable. Il ne m'a pas paru sans intérêt de reprendre la question.

» 2. Soient M_0 un point situé sur une surface électrisée, et M un point voisin situé sur la normale $M_0 n_0$ à cette surface, dont on a fixé l'orientation; nous supposons que le point M_0 appartienne à une région S_1 dont

l'équation à l'égard d'un de ses points $P(a, b, c)$ puisse prendre la forme très générale suivante

$$(1) \quad \begin{cases} z = c + p(x - a) + q(y - b) \\ + g(x - a)^2 + 2h(x - a)(y - b) + k(y - b)^2, \end{cases}$$

p et q désignant des constantes comme a, c, b ; et g, h, k étant trois fonctions finies et continues ainsi que leurs dérivées partielles des deux premiers ordres pour des valeurs suffisamment réduites des différences $x - a$ et $y - b$.

» Pour apprécier la force F exercée sur le point M chargé de la quantité $+1$ d'électricité, on prend un axe Mz prolongement du segment M_0M et un plan perpendiculaire Mxy passant par M et sur lequel on projette la surface S_1 . Soient R le rayon vecteur et ψ l'angle polaire de la projection a sur ce plan d'un point A de la surface pour lequel la normale orientée aura la direction n , et sur lequel la densité électrique est λ . En nommant \mathcal{R} la valeur de R pour un point de la courbe terminale de S_1 , et μ la constante de la répulsion newtonienne, on exprimera la composante F_{n_0} de F , suivant la normale n_0 , par la formule

$$\frac{1}{\mu} F_{n_0} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\mathcal{R}} - \frac{\lambda R z}{(R^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\cos(n_0 n)} dR d\psi.$$

Cette formule, au moyen de l'identité

$$\frac{\partial}{\partial R} \frac{z}{(R^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}} = - \frac{z R}{(R^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{R^2}{(R^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial z}{\partial R},$$

se transforme en la suivante, où \mathcal{z} , Λ , \mathfrak{T} désignent les éléments z, λ, n , relatifs à un point de la courbe terminale, et où $\lambda(M_0)$ désigne la densité électrique en M_0 ,

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\mu} F_{n_0} &= 2\pi \lambda_{(M_0)} + \int_0^{2\pi} \frac{\mathcal{z}}{(R^2 + \mathcal{z}^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\Lambda}{\cos(n_0, \mathfrak{T})} d\psi \\ &- \int_0^{2\pi} \int_0^{\mathcal{R}} \frac{z}{(R^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{\lambda}{\cos(n_0, n)} \right] d\psi dR \\ &- \int_0^{2\pi} \int_0^{\mathcal{R}} \frac{\lambda}{\cos(n_0, n)} \frac{R^2}{(R^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial z}{\partial R} d\psi dR. \end{aligned} \right.$$

» Dans cette formule, qui suppose l'existence des dérivées

$$\frac{\partial \lambda}{\partial R}, \frac{\partial \lambda}{R \partial \psi} \text{ ou celle de } \frac{\partial \lambda}{\partial x} \text{ et } \frac{\partial \lambda}{\partial y} \quad (x = R \cos \psi, y = R \sin \psi),$$

le terme essentiel $2\pi\lambda(M_0)$ provient de la quadrature immédiate

$$\int_0^R \frac{\partial}{\partial R} \frac{z}{(R^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}},$$

dans laquelle, en désignant par ζ la distance du point A au plan tangent en M_0 à la surface $z = \zeta - M_0 M$, et pour la limite inférieure de la précédente quadrature ($R = 0$) $\frac{z}{(R^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}$ se réduit à $-\frac{M_0 M}{M_0 M} = -1$.

» Lorsque le point M est remplacé par le point M' situé sur la normale $M_0 n_0$, mais de l'autre côté de la surface, on aura l'axe des z gardant son orientation

$$z = \zeta + M_0 M',$$

et cette fois, pour $R = 0$, la fraction $\frac{z}{(R^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}}$ se réduit à $+\frac{M_0 M'}{M_0 M'} = +1$;

alors, en retranchant de l'équation (1) l'équation analogue pour le point M' et désignant par F'_{n_0} la composante normale de la nouvelle force F',

$$(3) \quad \frac{1}{\mu} (F_{n_0} - F'_{n_0}) = 4\pi\lambda_0 + s,$$

s désignant l'excès de la somme des intégrales du second membre de (1), où l'on fait $z = \zeta - M_0 M$, sur la somme des mêmes termes où l'on ferait $z = \zeta + M_0 M'$.

» Or, il est facile de s'assurer que cet excès tend vers zéro avec la distance MM' . Il tendrait d'ailleurs également vers zéro si le point M' se trouvait du premier côté de la surface.

» Cette dernière remarque nous montre que F_{n_0} tend vers une limite Φ_{n_0} si le point M tend vers M_0 du premier côté de la surface et que F'_{n_0} tend vers une limite Φ'_{n_0} , quand le point M' tend vers M_0 par le second côté de la surface.

» L'équation (3) nous donne alors

$$(4) \quad \frac{1}{\mu} (\Phi_{n_0} - \Phi'_{n_0}) = 4\pi\lambda(M_0),$$

équation qu'on peut aussi établir par l'emploi d'un théorème de Gauss.

» La démonstration sera à peine modifiée et les conclusions subsistent entièrement si l'on suppose que les points M et M' tendent vers un même point P₀ de la surface, mais de deux côtés différents.

» 3. Ainsi la raison analytique de la discontinuité de la force est de même nature que celle que la Géométrie indique dans le cas d'une densité λ constante. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Appareil imitant les mouvements exécutés par certains animaux pour se retourner sur eux-mêmes, sans appuis extérieurs.*

Note de M. EDM. FOUCHÉ, présentée par M. Guyou.

« Diverses Communications, faites il y a quelques mois, ont mis en lumière les mouvements que doivent exécuter certains animaux, pour se retourner sur eux-mêmes sans prendre aucun point d'appui extérieur. Il m'a semblé intéressant de pousser plus loin la vérification expérimentale de M. Marcel Deprez, et de réaliser un appareil, simple de construction, reproduisant approximativement les mouvements d'un chat, tels que les a décrits M. Guyou en interprétant les photographies de M. Marey.

» L'appareil, que j'ai construit dans ce but, est constitué par un bâti allongé, figurant le corps de l'animal; aux deux extrémités, sont articulées deux paires de pattes chargées de petites masses à leurs extrémités. Chacune des paires de pattes peut effectuer deux oscillations indépendantes : l'une autour d'un axe placé longitudinalement par rapport au corps, mouvement qui représente le déhanchement; l'autre autour d'un axe perpendiculaire au précédent, mouvement qui permet aux pattes de s'aligner le long du corps, ou de se placer perpendiculairement à lui. Le mouvement de déhanchement des pattes d'avant est inverse de celui des pattes d'arrière. Un seul axe coudé, avec ressort, placé transversalement dans le centre de la carcasse, sert, par sa rotation, à produire les deux genres d'oscillations, de telle façon que le mouvement de déhanchement est au point mort, par suite insignifiant, lorsque le mouvement de basculement des pattes est en pleine activité, et *vice versa*.

» La succession des mouvements, pour un tour de l'axe moteur et par rapport au bâti de l'appareil, est la suivante, en supposant que les pattes sont, au départ, perpendiculaires au corps et du même côté :

» 1° Les pattes d'avant se rabattent le long du corps; 2° les pattes d'avant et les pattes d'arrière tournent en sens inverse autour de l'axe

longitudinal; 3° les pattes d'avant se redressent en même temps que les pattes d'arrière se replient; 4° mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal, inverse de celui du numéro 2; 5° les pattes d'arrière se redressent.

» Tous les éléments du système sont revenus à leurs positions relatives initiales, et, sauf l'axe moteur, n'ont exécuté que des mouvements alternatifs, semblables à ceux décrits par M. Guyou.

» Cet appareil, remonté d'un tour et abandonné à lui-même, exécute instantanément les mouvements précités et change son orientation de près de 180°. Il vérifie pleinement les explications données. »

OPTIQUE. — *L'objectif catoptrique et symétrique.* Note de M. CH.-V. ZENGER, présentée par M. A. Cornu.

« La question de la perfection optique relative des objectifs dioptriques et catoptriques a été récemment discutée de nouveau, et il semble que, du moins en Angleterre, on préfère les réflecteurs. En effet, les images fournies par les réfracteurs les plus parfaits ne sont pas des images absolument nettes, mais plutôt des superpositions d'images achromatisées seulement pour une certaine zone des raies C ou F de Fraunhofer, se confondant avec les images des bords rouge et violet, non réunies au même plan focal; même avec les verres d'Iéna cette superposition d'images colorées et de grandeurs différentes existe, quoique amoindrie.

» Le réflecteur est tout à fait exempt des aberrations chromatiques et l'aberration sphérique est sept fois moindre que celle d'une lentille de crown simple biconvexe ⁽¹⁾.

» L'aberration seule à corriger est donc très petite et je vais montrer qu'elle peut être diminuée de manière que les images soient absolument exemptes de toute aberration de forme, sans avoir recours aux miroirs parabolisés.

» En combinant deux miroirs *de même rayon de courbure*, et en plaçant les surfaces symétriques sphériques de manière que le miroir convexe soit placé au milieu de la distance du grand miroir concave et de son foyer, les

(1) Voir l'*Objectif catadioptrique aplanétique* (Comptes rendus de la Société royale des Sciences, Prague, 1875).

rayons sont réfléchis au point placé à la distance focale p du miroir concave, c'est-à-dire $\frac{p}{2}$, en arrière du miroir concave.

» La distance focale du double objectif catoptrique devient alors la même qu'avec le miroir concave seul, mais l'image du Soleil est deux fois plus grande.

» Soient $\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{p}$ et $\frac{1}{\beta} = \frac{1}{b} - \frac{1}{p}$, pour les deux miroirs; si $\frac{1}{b} = \frac{2}{p}$, on obtient $\beta = p$ et $\frac{\beta}{b} = m = 2$. C'est ce qui donne pour l'aberration sphérique par les formules approchées, qui suffisent pour ce cas :

$$d\varphi = \frac{mx^3}{32p^3} \left[1 - \left(\frac{m-1}{m} \right)^4 \frac{q}{p} \right] = \frac{15}{256} \frac{x^3}{p^3};$$

pour l'aberration assez minime d'une seconde d'arc, on obtient l'ouverture relative du grand miroir $\frac{2x}{p} = \frac{1}{11,475}$.

» Le petit miroir doit avoir l'ouverture $\frac{2x'}{p} = \frac{1}{23}$. Les images photographiques des étoiles démontrent l'aplanétisme et l'astigmatisme du système double symétrique de miroirs, car il n'y a pas trace des queues dues à l'astigmatisme et les images des étoiles sont de véritables points. Les réfracteurs produisent toujours des disques, parce que les images rouges et violettes superposées à l'image de la région achromatisée réagissent sur la couche très sensible du bromure d'argent, par une exposition prolongée, et les bords des disques sont mal définis.

» C'est ce qui explique la supériorité indéniable de réflecteurs pour la vision et la Photographie céleste, divisant aisément les étoiles doubles très serrées et donnant des détails très fins des disques planétaires, de la Lune et du Soleil (¹).

» Mais il reste encore deux grands inconvénients : la courbure du plan focal, et l'impossibilité de placer les deux miroirs en face sur l'axe optique. Heureusement l'arrangement de l'objectif double catoptrique se prête à la destruction complète de ces deux défauts. En inclinant les deux miroirs homofocaux suffisamment pour faire passer les rayons réfléchis par le miroir concave près des bords du miroir convexe, le foyer se forme en

(¹) Voir : *La Photographie céleste par les objectifs catadioptriques* (*Comptes rendus*, 2 septembre 1889 et 9 septembre 1895).

arrière du grand miroir à la distance $\frac{P}{2}$. L'image agrandie deux fois se trouve tout à fait exempte de queues et d'aberration sphérique sensible; le plan focal ne montre pas trace de courbure, ce qui est de la dernière importance pour la Photographie et pour la Spectrographie (1).

» *L'identité de courbure de deux miroirs seule* peut absolument détruire l'effet fâcheux d'astigmatisme, les images des étoiles se montrant tout à fait exemptes de queues, et nettes jusqu'au bord du champ, car la surface concave produit une courbure dans le sens opposé à celui de la courbure du champ produite par le miroir convexe.

» On voit que le principe de la construction symétrique (voir *Comptes rendus : L'Objectif symétrique*, 1894) s'applique également au perfectionnement des images catoptriques et dioptriques. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une classe de piles secondaires.*

Note de M. **LUCIEN POINCARÉ**, présentée par M. Lippmann.

« Dans presque tous les accumulateurs actuellement en usage (2), on utilise l'oxydation et la réduction d'un oxyde de plomb; malgré tous les ingénieux perfectionnements dont ils ont été l'objet, ces appareils présentent, en principe, certains inconvénients : les couches de la matière active doivent être soutenues par une carcasse de plomb qui constitue un poids mort; les oxydes ne sont pas très bons conducteurs de l'électricité, des effets Peltier sont à craindre au contact des oxydes et du métal, et, pour ces deux causes, une partie assez notable de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur; les plaques actives toujours fragiles se désagrègent à la longue; si l'on ne veut pas mettre rapidement la pile hors d'usage, il convient de ne la soumettre jamais qu'à un régime bien déterminé; il faut prendre bien garde de ne pas pousser la décharge jusqu'au bout, éviter soigneusement les courts circuits, et ces restrictions interdisent presque

(1) Voir : *La Photographie des parties invisibles du spectre solaire* (Congrès de Paris de l'Association française pour l'avancement des Sciences, 1889).

(2) Parmi les tentatives faites pour substituer d'autres piles aux accumulateurs à plomb il convient de citer, en première ligne, les remarquables recherches de MM. Cailletet et Colardeau sur la pile à gaz sous pression. Voir *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 830.

l'emploi si intéressant des accumulateurs comme transformateurs. On peut se demander si l'on n'atténuerait pas ces défauts en employant comme électrodes des métaux à l'état liquide où l'attaque pourrait se produire plus complète, où aucune désagrégation ne serait à craindre, et naturellement dans cette voie on est amené à essayer d'abord le mercure. On ne saurait, dans ce cas, se servir d'un acide comme électrolyte, car l'hydrogène se dégagerait en pure perte, mais en substituant un sel à l'acide on formera à la cathode un amalgame qui constituera avec le mercure de l'anode une pile secondaire. Parmi les nombreux sels que j'ai essayés les résultats les plus intéressants ont été fournis par les sels alcalins des haloïdes; on obtient avec ces sels des piles parfaitement réversibles, de force électromotrice élevée, généralement voisine de 2 volts, mais le chlore ou le brome qui se combine avec le mercure positif forme une couche peu conductrice et le rendement n'est pas bon. Tout autre est le résultat obtenu avec l'iodure de sodium : pourvu que l'iodure soit en dissolution assez concentrée, que la densité du courant ne soit pas trop grande, et que l'électrode positive soit de surface plus large que la négative, aucun dépôt ne se forme sur l'anode qui reste parfaitement nette; la liqueur contenant l'iodure de mercure en dissolution dans l'iodure alcalin demeure limpide, cependant que le sodium se combine presque intégralement à la cathode, si l'on a soin que la température ne s'élève pas trop. On constitue donc, par ce moyen, une pile secondaire où les deux électrodes restent après la charge *entièrement métalliques*; on peut, par suite, rendre la perte d'énergie aussi petite que l'on voudra : il suffit d'adopter un dispositif tel que la résistance soit très faible, prendre, par exemple, deux électrodes concentriques dont les surfaces libres sont à peu près dans le même plan horizontal, séparées par une mince cloison en verre se terminant presque au même niveau, et submergées par l'électrolyte. La seule perte qui se produise dans l'appareil est la disparition d'une fraction du sodium déposé par le courant, mais cette perte peut être rendue très faible quand l'intensité n'est pas très grande; le rendement de l'accumulateur en quantité peut dépasser $\frac{90}{100}$ et le rendement en énergie est presque le même; le régime de décharge est absolument indifférent; la pile peut être mise en court circuit, et déchargée complètement sans inconvénient. La force électromotrice (mesurée par comparaison avec un étalon Gouy) est, en pleine charge, de 1^{vol},85 : elle baisse lentement pendant la décharge; la capacité rapportée à 1^{kg} est de l'ordre de la capacité pratique des accumulateurs ordinaires (10 ampère-heure). J'ai également

étudié les variations de la force électromotrice de cette pile avec la température, et j'ai constaté qu'à une période déterminée la valeur de la force électromotrice est sensiblement indépendante de la température. Interprété dans la théorie thermodynamique de la pile, ce fait prouve que toute l'énergie chimique donnée à l'élément se récupère bien sous forme d'énergie électrique. Les piles ainsi constituées ne sauraient, à coup sûr, au moins sous leur forme actuelle, être utilisées dans la pratique industrielle courante. Le prix élevé des matières qui entrent dans leur formation, les difficultés inhérentes à l'emploi d'électrodes liquides, la nécessité, si l'on veut conserver longtemps la pile en charge avant de la faire travailler, de soustraire l'amalgame au contact du liquide (on pourrait arriver à ce résultat par un artifice analogue à celui qui est employé pour les piles à treuil) sont autant d'obstacles à cet usage; mais ces éléments présentent quelque intérêt théorique, peuvent, à cause de la facilité avec laquelle on les obtient, rendre des services dans des cas particuliers et fournissent un nouvel exemple de la possibilité de remplacer, en principe, les accumulateurs à plomb par d'autres combinaisons (1). »

ELECTRICITÉ. — *Sur l'effet d'une force électromotrice alternative sur l'électromètre capillaire.* Note de M. **BERNARD BRUNHES**, présentée par M. Lippmann.

« Quand on établit entre les bornes d'un électromètre Lippmann une force électromotrice de $0^{\text{volt}},95$, la constante capillaire est maximum : on admet qu'alors la double couche d'électricité au contact mercure-eau acidulée est nulle. Le condensateur constitué par les deux surfaces en regard est déchargé.

» Si on le charge par une force électromotrice complémentaire, l'effet produit sera indépendant du sens de cette force électromotrice : il y aura encore un effet produit si ce sens varie constamment, c'est-à-dire si la force électromotrice est alternative.

» C'est ce que j'ai vérifié directement, en employant une force électromotrice de valeur déterminée, $0^{\text{volt}},15$ par exemple, et renversant le sens des communications avec les surfaces du ménisque, au moyen d'un commutateur tournant mû par un petit moteur électromagnétique.

(1) Ce travail a été fait au laboratoire d'Enseignement physique à la Sorbonne.

» Voici le dispositif expérimental :

» On a deux circuits, comme dans la méthode de M. Bouty pour les mesures de résistances électrolytiques. L'un d'eux comprend une pile Daniell, du système Terquem, et deux boîtes de résistance : l'une sur laquelle on met une résistance R , l'autre sur laquelle on met une résistance R' . Les deux bornes C, D de la boîte R étant mises aux deux pôles de l'électromètre Lippmann, si l'on fait $R = 9000$ ohms, $R' = 1111$, on a très exactement le maximum de la constante capillaire.

» L'autre circuit comprend également un daniell, puis une boîte à pont d'Elliott; le courant traverse successivement une résistance r' qui peut varier de 0 à 9999 ohms, puis deux résistances r qui comprennent chacune quatre bobines de 10, 100, 1000 et 10000 ohms. Des fils soigneusement isolés partent du bouton O qui sépare les deux résistances r , et des deux boutons A, B qui sont aux extrémités de ces deux résistances.

» Les fils partant de A et de B sont reliés d'une manière permanente à deux pièces de laiton a , b qui viennent successivement en contact avec un ressort fixe K. Les pièces a et b sont deux cercles de laiton présentant chacun douze échancrures qui alternent, et fixés sur les deux faces d'un disque isolant.

» Pour établir les communications, on adapte un commutateur à six godets de porcelaine, noyés dans un gâteau de paraffine, et pleins de mercure. Je numérote les godets 1, 2, 3, 4, 5, 6, en suivant les sommets de l'hexagone régulier qu'ils ferment. 1 est relié au mercure supérieur de l'électromètre, 2 au mercure inférieur de la cuvette. De petits ponts mobiles en cuivre permettent d'établir les communications entre deux godets quelconques.

» 5 et 6 sont reliés aux extrémités C et D de la résistance R (1^{er} circuit). Si l'on joint par des ponts 1 — 6, et 2 — 5, on a, aux bornes de l'électromètre, la force électromotrice qui existe aux deux bouts de R . On règle R de manière que le niveau du ménisque soit le plus haut possible dans le tube capillaire; c'est à partir de là qu'on fera agir la force prise alternativement entre O et A, et entre O et B.

» Le point O est relié à 3, et le ressort K, qui sera en contact successivement avec a et b , à 4. Trois ponts établissent d'une manière permanente les communications : 2 — 3, 4 — 5; 6 — 1. Le point C du premier circuit (le courant traverse la résistance R de C à D) et le point O du second sont en communication permanente avec le sol; tout le reste de l'appareil est très soigneusement isolé.

» Dans une des expériences, on a pris pour les deux résistances égales r la valeur 1000 ohms; on a $r' = 5000$. On a donc pour les forces électromotrices OA, OB, $\pm \frac{1000}{7000} \times 1^{\text{volt}}, 08$.

» Pendant une fraction du temps qui est ici de l'ordre de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$, le ressort K n'est en contact ni avec a ni avec b ; il importe de le mettre, avant l'expérience, en communication avec le sol, de façon qu'il soit bien au même potentiel zéro que les points C et O, tant qu'il ne touche ni a ni b ; *il importe surtout de vérifier a posteriori qu'il y reste bien*. On y arrive en faisant $r = 0$; on doit n'avoir, dans ce cas, aucun déplacement du niveau mercurel pendant la rotation du commutateur, et cela quelle que soit la position primitive de ce niveau (qu'on peut changer en changeant R et R'); on peut en pratique avoir cette fixité de niveau maintenue durant plusieurs minutes.

» On introduit alors en r les résistances de 1000 ohms. Quand on arrête le commu-

tateur en un point où le ressort K touche a , on a une certaine dénivellation. Par exemple, le niveau était à la division 8 du micromètre; il monte (paraît monter) à la division 16. Si K touche b qui est en relation avec B, le niveau est encore à la division 16. Dans la position intermédiaire, où K est isolé, le niveau se maintient à 8. Quand on fait tourner le commutateur à une allure un peu vive, une vingtaine de tours par minute (ce qui correspond à $20 \times 12 = 240$ alternances par minute), le niveau se fixe d'une façon très nette à une division intermédiaire, à la division 13.

» Il reste à cette division 13 quand on augmente la vitesse de rotation. On a atteint 200 tours par minute.

» Dans une autre expérience, le niveau primitif correspondant au maximum étant à la division 1, on a fait $r = 1000$, $r' = 2000$. En laissant le ressort k' en contact permanent soit avec a , soit avec b , le niveau vient à 50,5. En faisant tourner, il se fixe à 22.

» Comme vérification, j'ai fait immédiatement après : $r = 0$, $r' = 4000$; le niveau est toujours resté bien fixe à la division 1.

» J'ai vérifié en outre que, si l'on part d'une position du ménisque autre que celle du maximum de la constante capillaire, l'introduction de la force électromotrice alternative ne change pas la position du niveau ⁽¹⁾.

» Bien que le résultat obtenu fût *a priori* le plus probable, on pouvait se demander si, après avoir polarisé la petite surface par l'hydrogène, on obtiendrait quelque chose en y envoyant alternativement, d'un même côté, des quantités équivalentes d'hydrogène et d'oxygène, dont les effets se neutralisent. Avec l'hypothèse de la double couche électrique, l'expérience s'interprète au contraire très simplement; ce n'est autre chose que la charge d'un électromètre idiostatique par une force électromotrice alternative ⁽²⁾. »

ÉLECTRICITÉ. — *Pile thermochimique à charbon*. Note de M. **DÉSIRÉ RORDA**, présentée par M. Marcel Deprez.

« L'expérience fondamentale de Becquerel (1855), répétée par Jablochkoff (1877), ayant établi qu'une baguette de charbon portée au

(1) Il y aurait intérêt à faire l'expérience en prenant comme point 0 un point maintenu constamment au potentiel zéro, et pris sur un circuit isolé parcouru par un courant alternatif ordinaire; le ressort k du commutateur serait remplacé par un autre point variable, pris sur le même circuit. Et il y aurait intérêt à voir si, en faisant croître beaucoup la fréquence du courant, le résultat resterait le même; peut-être faut-il une durée minimum pour que l'électromètre puisse être chargé, dans quelque sens que ce soit.

(2) Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille.

rouge et trempée dans un creuset en fonte, contenant de l'azotate de soude, donne naissance à une force électromotrice avec le charbon au pôle négatif, je me suis proposé de rechercher si, lors de la réduction des oxydes métalliques par le charbon, une partie de l'énergie chimique mise en jeu ne se manifeste pas également sous forme d'énergie électrique. Parmi les différents corps que j'ai soumis jusqu'ici à mes expériences, j'en ai trouvé deux que je puis signaler comme donnant nettement une force électromotrice, une fois arrivés à une température élevée, l'un directement avec le charbon, l'autre indirectement, c'est-à-dire par interposition d'un carbonate alcalin en fusion.

» L'un de ces corps est le bioxyde de baryum qui, en se réduisant au contact du charbon à la température du rouge sombre en baryte avec formation d'anhydride carbonique, fournit en même temps un voltage de près de 1 volt avec le charbon au pôle négatif. Aucun des autres bioxydes (celui du cuivre, du manganèse et du plomb) que j'ai mis en contact direct avec le charbon ne m'ont permis de constater une force électromotrice dans ces conditions. Cela s'explique, car ils se réduisent à des corps bons conducteurs formant un court circuit avec le charbon et ne pouvant donner lieu qu'à des courants locaux.

» L'autre corps est le bioxyde de cuivre, avec lequel j'ai pu obtenir des forces électromotrices jusqu'à 1^{volt}, 1, dès que j'ai eu l'idée de le séparer du charbon par une couche de carbonate de potassium, un sel que j'ai choisi à cause de sa résistance contre la chaleur seule et ensuite parce que, en entrant en fusion et devenant électrolytique, il est en même temps décomposé par le charbon et réduit alors, de son côté, le bioxyde.

» En ce qui concerne la réduction du bioxyde de baryum, elle se fait suivant la formule $2\text{BaO}^2 + \text{C} = \text{CO}^2 + 2\text{BaO}$. Or, en partant du charbon amorphe, la chaleur de formation de l'anhydride carbonique est de 97^{Cal}, 65 et celle du bioxyde, en partant de la baryte, est de 12^{Cal}, 1; par conséquent, la réaction ci-dessus dégage $97,65 - 2 \times 12,1 = 73,45$ correspondant à une force électromotrice de 1^{volt}, 58. En effet, dans la pile Daniell, 1^{volt}, 08 correspond à une chaleur de 50^{Cal}, 13. La valeur de 1 volt que j'ai constatée représente donc $\frac{2}{3}$ de la valeur théorique.

» J'ai réalisé l'expérience dans des conditions très simples, afin d'éviter les influences étrangères. A cet effet, j'ai relié une plaque de charbon aggloméré, au moyen d'un fil de platine, à la borne négative d'un voltmètre Richard, divisé en dixièmes de volt, ayant 100 ohms et permettant de mesurer jusqu'à 3 volts. Un morceau de bioxyde de baryum d'un volume

de 2^{cc} à 3^{cc} fut relié, par un fil de platine, au pôle positif du même appareil. En tenant les fils à la main, j'ai serré, dans un bec Bunsen, le bioxyde contre le charbon, de façon que les fils restent hors de la réaction. Au rouge sombre il se produit une vive effervescence avec dégagement d'acide carbonique. En même temps le voltmètre monte rapidement et j'ai observé dans l'une des expériences 0^{volt},85, dans une autre 1 volt. Ce voltage varie à peine, jusqu'à ce qu'il reste du bioxyde. Sur le charbon il se forme une masse spongieuse adhérente, de couleur grisâtre, de la baryte qui semble jouer ici le rôle d'électrolyte, en transmettant l'oxygène du bioxyde au charbon. Sur les bords on voit des traces blanches de carbonate de baryum formé par l'anhydride carbonique qui s'échappe. La baryte se régénérant par l'oxygène de l'air à 500°C. en bioxyde, on peut s'en servir presque indéfiniment.

» J'ai répété cette expérience en plaçant les deux corps en présence dans un creuset chauffé dans un feu de coke. Au rouge sombre, le voltmètre montait jusqu'à 0^{volt},9, mais baissait chaque fois qu'on a retiré le creuset du feu, essayi que j'ai répété plusieurs fois. Pour déterminer la résistance ultérieure, j'ai mis en parallèle avec le voltmètre une résistance de 4 ohms. Immédiatement le voltmètre, qui marquait à ce moment 0^{volt},8, descendait à 0^{volt},2. Il en résulte une résistance intérieure de 13^{ohms},6.

» Une disposition analogue fut choisie pour les expériences avec le bioxyde de cuivre et charbon, séparés par du carbonate de potassium pur et sec. Le Tableau suivant indique la marche du phénomène lors de l'une de mes expériences :

	volt			volt
A froid.....	0,0		Après 45 minutes.....	1,1
Après 9 minutes.....	0,1		» 54 »	1,1
» 15 »	0,9		» 61 »	1,0
» 34 »	1,0		» 75 »	0,9 etc.

» Pour le voltage de 1^{volt},1, la résistance intérieure mesurée était de 3^{ohms},2.

» Dans une autre expérience, en employant du carbonate un peu humide, le voltmètre déviait d'abord en sens contraire jusqu'à environ 1 volt avant de monter dans le sens où le charbon est au pôle négatif. Ce phénomène est dû évidemment à l'effet chimique des vapeurs d'eau qui se sont formées.

» Finalement, je dois remarquer que, en employant du charbon aggloméré, l'énergie électrique qui accompagne la réaction ne représente qu'une

petite fraction de l'énergie chimique qui se manifeste surtout sous forme de chaleur, mais que, par contre, avec du graphite, tout en produisant la même force électromotrice, la quantité de cuivre et de protoxyde formé est mieux en rapport avec le faible courant qui correspond à ces piles minuscules. En aucun cas, la loi de Faraday n'est plus applicable à cause de l'énergie étrangère fournie sous forme de chauffage. »

CHIMIE. — *Action de l'oxyde azoteux sur les métaux et sur les oxydes métalliques.* Note de MM. PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS.

« Dans un travail antérieur (*Comptes rendus*, CXIV, 1429, et CXV, 236), nous avons étudié l'action de l'oxyde azotique AzO , et du peroxyde d'azote AzO^2 , sur les métaux et sur les oxydes inférieurs, généralement obtenus en réduisant des oxydes par l'hydrogène. Nous avons fait une étude analogue pour l'oxyde azoteux (*protoxyde d'azote*) Az^2O .

» Son action oxydante sur les métaux et les oxydes est fort mal connue; on sait que le potassium et le sodium, légèrement chauffés dans ce gaz, y brûlent vivement, et que le fer, le manganèse, le zinc, l'étain, chauffés au rouge, s'y oxydent plus ou moins vite.

» I. Le gaz, préparé par la décomposition ménagée du nitrate d'ammoniaque, est débarrassé des vapeurs nitreuses et de l'acide azotique qui peuvent s'y trouver, par un laveur à potasse et par une longue colonne imbibée de sulfate ferreux, puis il est soigneusement desséché. Après plus d'une heure de dégagement régulier, on le dirige, sans accès possible de l'air, dans le tube où sont disposés les oxydes et les métaux, réduits auparavant par l'hydrogène et refroidis dans ce gaz.

» Le corps à étudier est chauffé peu à peu à une température connue, toujours inférieure à 500° , limite au-dessus de laquelle l'oxydation pourrait provenir des produits de la destruction plus ou moins lente de l'oxyde azoteux.

» Aucune trace de vapeurs nitreuses ni d'oxyde azotique n'a d'ailleurs été observée parmi les produits gazeux de l'oxydation, même lorsque celle-ci avait déterminé une incandescence de la matière.

» II. *Métaux.*—Le *cadmium*, chauffé au voisinage de son point de fusion, vers 320° , s'oxyde peu à peu, en même temps qu'il se volatilise, et un dépôt brun d'oxyde se sublime sur les parois du tube.

» Le *plomb*, obtenu à l'état très divisé en réduisant avec précaution la litharge par l'hydrogène, s'oxyde lentement vers 300° , en régénérant la litharge jaune.

» Le *fer*, réduit par un courant prolongé d'hydrogène au rouge, brûle au-dessous de 170° et fournit de l'oxyde ferrique rouge Fe^2O^3 .

» Le *cobalt* réduit brûle incomplètement vers 230° , en se transformant en protoxyde brun (cobalt pour 100 : trouvé 82,1, calculé 78,7).

» Le *nickel* réduit s'oxyde avec incandescence à 300° en donnant du protoxyde.

» Le *cuivre* réduit est encore inaltéré à 200°, mais au-dessus de 250° il se transforme lentement en oxyde cuivreux rouge. Au voisinage du rouge sombre, on peut obtenir une faible incandescence, le produit d'oxydation étant d'ailleurs identique.

» III. *Oxydes inférieurs*. — L'*oxyde manganoux* MnO , jaune verdâtre, obtenu par la réduction du sesquioxyle, s'oxyde avec incandescence vers 350° et fournit l'oxyde Mn^3O^4 brun clair, qui, calciné à l'air, brunit un peu sans variation de poids.

» Le *bioxyde de tungstène* TuO^2 , brun noir, se transforme sans incandescence vers 450° en oxyde bleu Tu^2O^5 , non mélangé d'anhydride tungstique.

» Le *sesquioxyle de molybdène* Mo^2O^3 , noir, se change lentement en oxyde violet MoO^2 .

» L'*oxyde stanneux* SnO , brun, brûle vers 400° en donnant de l'oxyde stannique blanc SnO^2 .

» L'*oxyde cuivreux* pourpre, Cu^2O , préparé à l'avance, n'est pas altéré à 350° dans l'oxyde azoteux : son poids demeure identique.

» Le *sesquioxyle de vanadium* noir, préparé en réduisant par l'hydrogène l'anhydride vanadique Va^2O^5 , n'est pas modifié au-dessous de 500°.

» L'oxyde uranique jaune, réduit au rouge vif par l'hydrogène, fournit l'*oxyde uraneux* UO^2 , brun marron, qui n'est pas altéré par l'oxyde azoteux à 450°. Mais, si la réduction a eu lieu à température plus basse, l'oxyde uraneux est noir et brûle dans l'oxyde azoteux vers 400° en donnant l'oxyde noir U^2O^5 .

» IV. Le Tableau suivant indique comparativement les principaux résultats obtenus avec l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique, le peroxyde d'azote et l'air, au-dessous de 500°, dans des conditions semblables.

	Az ^o O.	AzO.	AzO ² .	Air.
Pb.....	PbO	PbO	Nitrate basique	PbO et Pb ³ O ⁴
Fe réduit.....	Fe ² O ³	FeO	Fe ² O ³	Fe ² O ³
Co réduit.....	CoO	CoO	Co ⁴ O ⁵	Co ³ O ⁴
Ni réduit.....	NiO	NiO	NiO (1)	NiO (1)
Cu réduit.....	Cu ² O	Cu ² O	CuO	CuO
MnO.....	Mn ³ O ⁴	Mn ³ O ⁴	Mn ² O ³	Mn ² O ³
Mo ² O ³	MoO ²	MoO ²	MoO ² et MoO ³	MoO ³
UO ²	UO ² ou U ² O ⁵	U ² O ⁵	Nitrate basique	U ³ O ⁸
Va ² O ³	Va ² O ³	Va ² O ³	Va ² O ⁵	VaO ² , puis Va ² O ⁵
TuO ²	Tu ² O ⁵	Tu ² O ⁵	TuO ³ (avec Tu ² O ⁵)	TuO ³ (et Tu ² O ⁵)
SnO.....	SnO ²	SnO ²	SnO ²	SnO ²
Cu ² O.....	Cu ² O	Cu ² O	CuO	CuO

» On voit que les oxydations réalisées par l'oxyde azoteux diffèrent peu de celles que donne l'oxyde azotique, étudié de même au-dessous de 500°.

(1) Un peu suroxydé.

Toutefois, dans la plupart des cas où l'incandescence a été observée, elle a eu lieu à des températures plus hautes avec l'oxyde azoteux, mais elle est *toujours* moins brillante et moins active, même pour le fer qui s'y enflamme plus tôt que dans l'oxyde azotique et y donne de suite un produit plus oxydé.

» Ces oxydations ne peuvent être attribuées à une décomposition préliminaire du gaz azoté : car si cette décomposition était réelle, si faible qu'elle fût, l'oxyde cuivreux rouge, stable à 400° aussi bien dans l'oxyde azotique que dans l'oxyde azoteux, y serait suroxydé. Elles proviennent donc d'une action propre des deux gaz et, sauf dans le cas du fer, indiquent pour l'oxyde azotique une activité oxydante un peu supérieure à celle de l'oxyde azoteux.

» V. Cette analogie de réactions se retrouve encore, jusqu'à un certain point, dans l'action que les deux gaz exercent sur quelques peroxydes.

» On sait déjà que l'oxyde azotique, dirigé sur du bioxyde de sodium Na^2O^2 ou sur du bioxyde de baryum BaO^2 , chauffés modérément, se fixe sur eux par addition, pour donner des azotites.

» Une réaction semblable, signalée par Vernon-Harcourt, et que nous avons vérifiée nous-mêmes, a lieu quand on fait arriver l'oxyde azoteux sur du *bioxyde de sodium* fondu vers 300°; il se dégage de l'azote et il se forme beaucoup d'azotite de sodium.

» Nous avons pu obtenir la même formation avec le *bioxyde de barium* : ce corps, chauffé au-dessous du rouge dans l'oxyde azoteux, fond partiellement en donnant de l'azote et une proportion notable d'azotite de baryum.

» Au contraire, l'*oxyde puce de plomb*, chauffé progressivement dans l'oxyde azoteux, se détruit en litharge et oxygène, sans donner lieu à aucune réaction semblable. Dans le gaz oxyde azotique, nous avons montré antérieurement qu'il fournit du peroxyde d'azote et un nitrate basique de plomb. »

CHIMIE. — *Recherches sur les chaleurs de combinaison du mercure avec les éléments.* Note de M. **RAOUL VARET**.

« Les recherches que je poursuis sur les sels de mercure m'ont conduit à déterminer la chaleur dégagée dans la combinaison du mercure avec les éléments. Ces réactions ont été l'objet de nombreuses mesures, mais les

résultats obtenus par les divers savants qui se sont occupés successivement de cette question sont très divergents.

» Jusque dans ces dernières années, on admettait les valeurs déterminées par M. Thomsen, à l'aide d'une méthode dans laquelle il utilisait, comme réaction calorimétrique, la réduction par l'acide sulfureux de l'azotate mercurieux à l'état de mercure métallique. De ces expériences, ce savant déduisit en particulier pour la chaleur de formation de HgI^2 la valeur $34^{\text{Cal}}, 31$ et pour HgBr^2 le nombre $50^{\text{Cal}}, 55$.

» En 1888, Nernst détermina directement la chaleur de formation du bromure mercurique avec le brome et le mercure libres; il obtint la valeur $40^{\text{Cal}}, 5$, qui diffère de 10^{Cal} de la précédente.

» A la même époque, Thomsen reprit ses expériences; il calcula la chaleur d'ioduration du mercure, en traitant l'azotate mercurieux par une solution d'iodure de potassium, qui décompose ce sel en mercure métallique qui se précipite et sel mercurique qui se dissout en faisant la double décomposition avec l'iodure de potassium. Il obtint ainsi pour HgI^2 rouge solide $+ 25^{\text{Cal}}, 64$; résultat qu'il ne donna que comme une première approximation.

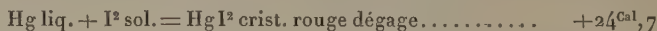
» Dans le travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie, je me suis proposé de mesurer directement, ce qui n'avait pas encore été fait, la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode. J'ai aussi déterminé la chaleur de bromuration du même métal. Le nombre que j'ai obtenu, dans ce dernier cas, est très voisin de celui trouvé par M. Nernst. C'est là une confirmation que l'on ne trouvera pas inutile, si l'on veut bien se rappeler la diversité des valeurs que l'on a adoptées successivement pour les données thermochimiques relatives aux sels de mercure.

» I. *Iodure mercurique*. — Pour déterminer la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode, j'ai utilisé, sur les conseils de M. Berthelot, la propriété que possède le mercure de se dissoudre dans une solution concentrée d'iodure de potassium iodurée. On dilue ensuite la liqueur obtenue dans un grand excès d'eau.

» L'effet thermique mesuré dans ce premier essai comprend la chaleur dégagée par la dissolution du mercure dans la solution iodurée, moins la chaleur absorbée par la dilution de la liqueur ainsi engendrée. Cette dernière est mesurée dans une seconde expérience.

» J'ai fait un grand nombre de déterminations, dans lesquelles les poids de mercure dissous ont varié de 2^{gr} à 4^{gr} . De ces expériences, on déduit comme moyenne générale $30^{\text{Cal}}, 61$ pour la dissolution du mercure dans l'iodure de potassium ioduré en solution étendue, les valeurs extrêmes ayant varié de $+30^{\text{Cal}}, 80$ à $+30^{\text{Cal}}, 45$. J'ai mesuré ensuite les chaleurs de dissolution de l'iode libre et de l'iodure mercurique rouge cristallisé, dissous successivement dans l'iodure de potassium étendu et en excès; j'ai

trouvé que la dissolution de I^2 dans le système absorbait $-0^{Cal}, 22$ et que celle de HgI^2 dégageait $+5^{Cal}, 7$. De toutes ces expériences on déduit

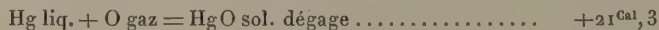


» II. *Bromure mercurique*. — J'ai déterminé la chaleur de formation du bromure mercurique, en faisant agir un excès de brome sur un poids donné de mercure. La réaction était effectuée sous une couche d'eau, afin d'éviter la volatilisation du brome. Dans un second essai, on mesure l'effet thermique dû à l'action du brome en excès sur le bromure mercurique formé et à la dissolution d'une petite quantité de ce dernier dans l'eau qui surnageait le brome. J'ai ainsi observé que

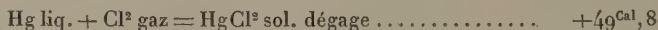


ce qui concorde avec l'expérience de M. Nernst.

» III. *Oxyde mercurique*. — De ces résultats et de ceux obtenus par M. Berthelot pour la neutralisation des hydracides par l'oxyde de mercure, on déduit



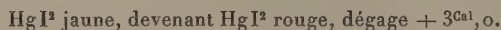
» IV. *Chlorure mercurique*. — Sachant, d'après les expériences de M. Berthelot, que la neutralisation de l'oxyde de mercure par l'oxyde chlorhydrique étendu dégage $18^{Cal}, 9$ vers 15° , on en déduit



CHIMIE. — Sur les états isomériques des oxydes de mercure.

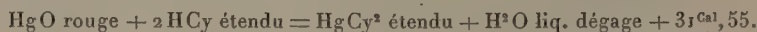
Note de M. **RAOUL VARET**.

« On sait que l'iodure mercurique est dimorphe et se présente sous deux états cristallisés distincts, l'état jaune et l'état rouge, seul stable à froid. M. Berthelot a mesuré la chaleur dégagée par leur métamorphose réciproque et trouvé que :

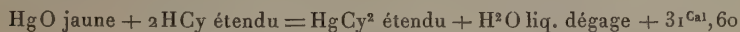


» Les oxydes mercuriques se présentent aussi sous les deux états rouge et jaune, mais tous les deux stables à froid, contrairement à ce qui existe pour les iodures. Il était donc intéressant d'étudier le phénomène thermique correspondant à leur métamorphose réciproque.

» Pour cela, j'ai mesuré la chaleur de neutralisation par l'acide cyanhydrique de l'oxyde rouge de mercure parfaitement pur, obtenu par décomposition de l'azotate mercurique par la chaleur; j'ai trouvé vers 12° que :



» A la même température et dans les mêmes conditions, M. Berthelot a trouvé que :



» Dans ces deux expériences un état final identique est réalisé.

» On voit que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable. Ce qui explique pourquoi les deux variétés rouge et jaune sont également stables à la température ordinaire. Pour les deux iodures, au contraire, la transformation du composé jaune en iodure rouge étant accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 3^{\text{Cal}},0$, c'est le composé le plus exothermique qui est seul stable à froid. »

THERMOCHIMIE. — *Sur la chaleur de formation de quelques composés du fer.*

Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Daubrée.

« La chaleur de formation des corps qui ne peuvent être obtenus par réaction directe se détermine généralement en opérant par différence ; on fait successivement dissoudre dans un réactif approprié le composé et ses éléments. Cette méthode se trouve en défaut pour certains oxydes calcinés insolubles dans les acides : les sesquioxydes de fer, d'aluminium, de chrome, la magnésie et un grand nombre de leurs composés, les carbonates de la série magnésienne, la plupart des silicates, etc. J'ai pensé que l'on pourrait utiliser, dans les cas semblables, quelques réactions par voie sèche, effectuées dans la bombe calorimétrique sous l'action de la chaleur produite par la combustion d'un poids déterminé de charbon.

» Je me propose de donner dans cette première Note quelques résultats relatifs au fer.

» La bombe calorimétrique employée avec l'eau du calorimètre et les accessoires valaient ensemble 2680^{gr} d'eau. Le poids de charbon de bois brûlé était de 1^{gr} ; il y avait, en outre, $0^{\text{gr}},16$ de papier à filtre servant à entourer et soutenir le mélange du charbon avec la matière à calciner. L'élévation de température produite par la combustion de ce charbon et du papier a été trouvée, dans trois expériences faites à des dates différentes, égale à $3^{\circ},01$.

Oxydes du fer. — Les différents oxydes du fer brûlés en mélange avec le charbon sont ramenés à l'état d'oxyde magnétique fondu, dont la chaleur de formation

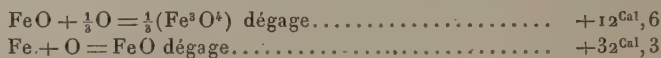
$$134^{\text{Cal}},4 = 4 \times 33^{\text{Cal}},6$$

est connue par les expériences antérieures de M. Berthelot. Le poids d'oxyde mêlé au charbon ne doit pas dépasser 2^{es} à 3^{es} pour ne pas trop ralentir la combustion.

» *FeO*. — Le protoxyde anhydre a été obtenu en calcinant à 900°, dans un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'acide carbonique, du carbonate de fer naturel très pur et de l'oxalate de fer précipité. L'élévation supplémentaire de température produite par la combustion de 2^{es} d'oxyde a été

$$0^{\circ}, 255 \quad \text{et} \quad 0^{\circ}, 260,$$

d'où l'on déduit, pour l'équivalent $\text{Fe} = 28^{\text{es}}$:

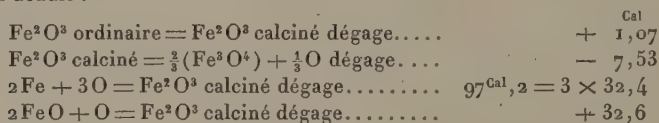


» *Fe²O³*. — Il existe deux variétés de sesquioxyde anhydre qui se transforment l'une dans l'autre avec un dégagement notable de chaleur; cette transformation, d'après mes anciennes expériences, se produit rapidement entre 800° et 900°.

» La première variété a été obtenue en calcinant à 400° l'azotate de fer, la seconde en calcinant la précédente à 1000°. 3^{es} de chacun de ces oxydes, soumis à la combustion, ont donné les élévations supplémentaires de température

$$-0^{\circ}, 09 \quad \text{et} \quad -0^{\circ}, 105,$$

d'où l'on déduit :

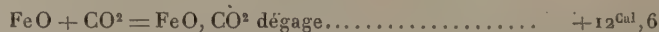


» Ces données montrent que chaque équivalent d'oxygène, en se fixant sur le fer, dégage sensiblement la même quantité de chaleur quel que soit l'oxyde formé, soit en nombres ronds 33^{Cal}.

» *Carbonate de fer*. — La chaleur de transformation du carbonate de fer cristallisé naturel (sidérose) en oxyde magnétique a été trouvée rigoureusement nulle



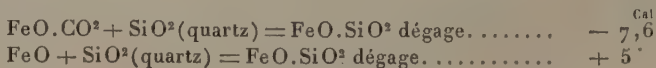
on en déduit, pour la chaleur de formation de ce carbonate,



» *Silicate de fer*. — 2^{es} de carbonate de fer mêlés à 1^{er}, 03 de silice (quartz broyé) furent soumis à la combustion et donnèrent une élévation supplémentaire de température de

$$-0^{\circ}, 095,$$

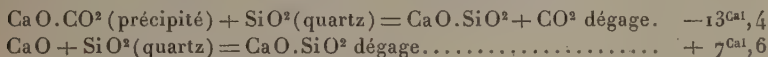
d'où l'on déduit :



» Cet écart entre la chaleur de formation du carbonate et du silicate est supérieur à ce que l'on aurait pu prévoir *a priori*. Comme contrôle, j'ai fait une expérience semblable sur la substitution de la silice à l'acide carbonique vis-à-vis de la chaux. 2^{es} de carbonate de chaux précipités, mêlés à 1^{er}, 20 de silice (quartz), furent soumis à la combustion et donnèrent une élévation supplémentaire de température de

—0°, 20,

d'où l'on déduit :



résultat comparable à celui obtenu avec le fer.

» Pour contrôler le degré d'exactitude de la méthode expérimentale employée dans ces recherches, je l'ai appliquée à la détermination de la chaleur de formation du carbonate de plomb naturel (cérusite), qui présente la même composition et semble de tout point analogue au carbonate obtenu par précipitation. Ils sont l'un et l'autre facilement attaquables par les acides. La chaleur de formation trouvée a été de 10^{Cal}, 7, nombre pratiquement identique à 10^{Cal}, 8, connu par des recherches antérieures effectuées par voie humide. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les aldéhydes chlorés.* Note de M. PAUL RIVALS.

« On sait que l'aldéhyde acétique donne naissance à deux séries de produits chlorés de substitution, produits isomères et qui possèdent la fonction aldéhyde ou la fonction chlorure acide, suivant que la substitution a lieu uniquement dans le groupement CH³ ou en même temps dans le groupement fonctionnel CHO de l'aldéhyde.

» J'ai, dans une précédente Note, examiné les chlorures acétiques chlorés ; je me propose d'étudier aujourd'hui la série des aldéhydes chlorés dans deux de ses termes : l'aldéhyde monochloré, dont j'ai déterminé la chaleur de formation, l'aldéhyde trichloré ou chloral, qui a été l'objet des recherches de M. Berthelot.

» Il y a lieu d'examiner quatre ordres de problèmes très intéressants :

- » 1° L'étude des substitutions successives du chlore dans l'aldéhyde ;
- » 2° La comparaison des termes isomères dans les deux séries ;
- » 3° Le passage de l'aldéhyde au chlorure acide correspondant ;
- » 4° Le passage de l'aldéhyde chloré à l'acide correspondant.

» *Aldéhyde monochloré.* — Ce corps, préparé par le procédé de Natterer et analysé, m'a donné, le corps étant pur, les résultats suivants :

Chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique à volume constant
ou à pression constante pour une molécule..... + 233^{Cal},5
D'où je déduis : chaleur de formation à partir des éléments de l'aldéhyde
monochloré liquide..... + 63^{Cal},4

» 1. On a alors, pour la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'aldéhyde :

$\text{CH}^3.\text{COH liq.} + \text{Cl}^2 = \text{CH}^2\text{Cl}.\text{COH liq.} + \text{HCl gaz.} \dots\dots + 28^{\text{Cal}},3$
» D'autre part, M. Berthelot a trouvé, pour la chaleur de formation du *chloral anhydre*, à partir des éléments..... + 77^{Cal},0
(*Ann. du B. des Long. pour 1895*).

» On déduit de ce nombre, pour la réaction de substitution,

$\text{CH}^3.\text{COH liq.} + 3\text{Cl}^2 = \text{CCl}^3.\text{COH liq.} + 3\text{HCl} \dots\dots + 28^{\text{Cal}},6 \times 3$

» La comparaison de ces nombres avec les données déjà connues montre que les phénomènes thermiques correspondant aux substitutions successives du chlore croissent plus régulièrement dans la série des aldéhydes que dans les séries des acides et des chlorures acides.

» Dès lors, on peut s'en servir pour estimer la valeur probable de la chaleur de formation à partir des éléments de l'aldéhyde dichloré liquide ; elle serait très voisine de + 70^{Cal}.

» 2. Comparons maintenant deux à deux les chaleurs de formation à partir des éléments des termes isomères des deux séries. Nous avons :

a.	{	Pour le chlorure d'acétyle CH^3COCl	+ 64,7 ^{Cal}
		Pour l'aldéhyde monochloré $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{COH}$	+ 63,4
b.	{	Pour le chlorure de chloracétyle $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{COCl}$	+ 69,8
		Pour l'aldéhyde dichloré $\text{CHCl}^2.\text{COH}$ (v. probable).....	+ 70
c.	{	Pour le chlorure de dichloracétyle $\text{CHCl}^2.\text{COCl}$ (v. probable).....	+ 79
		Pour le chloral $\text{CCl}^3.\text{COH}$	+ 77

» Les écarts de ces nombres, pris deux à deux, seraient presque de l'ordre des erreurs d'expériences.

» 3. On peut considérer un chlorure acide comme dérivant d'un aldéhyde par substitution du chlore à l'hydrogène fonctionnel de l'aldéhyde.

» Ces substitutions dégagent, d'après les expériences réalisées :

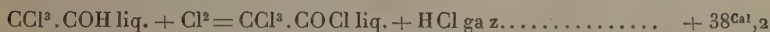
» Pour le chlorure d'acétyle,

$\text{CH}^3.\text{COH liq.} + \text{Cl}^2 = \text{CH}^3.\text{COCl liq.} + \text{HCl gaz.} \dots\dots + 29^{\text{Cal}},6 \text{ (B.)}$

» Pour le chlorure de chloracétyle



» Pour le chlorure de trichloracétyle



» Pour ce dernier, l'écart est considérable; nous allons voir que la même anomalie se présente si l'on étudie le passage des aldéhydes à l'acide correspondant.

» 4. Il résulte des déterminations de MM. Berthelot et Louguinine que l'oxydation d'un aldéhyde (aldéhyde acétique, aldéhyde valérique), avec passage à l'acide gras, correspond à un dégagement de chaleur à peu près constant.

» On a, par exemple, pour l'aldéhyde acétique



» On a de même pour l'aldéhyde monochloré, d'après mes déterminations,



Tandis que l'on a pour le chloral



» Par ces caractères thermochimiques, l'acide trichloracétique et son chlorure paraissent donc se différencier nettement de l'acide acétique et de l'acide monochloracétique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le polymère cristallisé de l'aldéhyde monochloré.*

Note de M. **PAUL RIVALS.**

« On sait que l'aldéhyde monochloré donne facilement, comme l'aldéhyde ordinaire et le chloral, des polymères.

» L'un d'eux, le polymère cristallisé, purifié et analysé, m'a donné :

Chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique rapportée
à une molécule $(\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO})^n$ à volume constant ou pression
constante..... $(+ 229^{\text{Cal}},3)^n$
D'où l'on déduit la chaleur de formation du polymère à partir des
éléments..... $(+ 67^{\text{Cal}},7)^n$

» La transformation de l'aldéhyde monochloré en son polymère cristal-

lisé correspond donc à un phénomène thermique de $+4^{\text{Cal}},4$ par molécule d'aldéhyde; ce polymère est donc comparable au métaldéhyde qui est formé à partir de l'aldéhyde acétique liquide avec dégagement de chaleur, tandis que le paraldéhyde est formé avec absorption de chaleur. D'ailleurs, comme le métaldéhyde et au contraire du paraldéhyde, il est relativement peu soluble dans l'eau.

» M Berthelot a montré que la transformation du chloral liquide en chloral insoluble correspond à un dégagement de chaleur de $+8^{\text{Cal}},87$ par molécule de chloral. Le chloral insoluble est un produit amorphe qui doit présenter un état plus condensé encore que le polymère cristallisé de l'aldéhyde monochloré. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une combinaison mercurique du thiophène, permettant le dosage et l'extraction de ce corps dans les benzènes commerciaux.*
Note de M. G. DENIGÈS.

« Il n'existe pas actuellement de méthode analytique permettant de doser exactement le thiophène dans les benzènes commerciaux, où il se trouve à des doses souvent fort notables, et il n'y a pas de procédé pratique permettant de l'extraire *en totalité* de ces produits.

» Dans le but de remédier à cette lacune, j'ai cherché à isoler le thiophène sous forme d'une combinaison insoluble, et la présence du soufre dans sa molécule m'a fait songer à employer pour cela les sels de mercure, dont l'affinité pour les composés sulfurés organiques est bien connue.

» Mais, tandis que les sulfures acycliques ont, comme les mercaptans, la propriété de se combiner instantanément, à froid, avec les sels mercuriels, il n'en est pas de même du thiophène, dont le soufre se trouve enclavé dans une chaîne fermée, et l'on ne connaît pas encore de composé d'addition de ce corps avec ces sels.

» En effet, les deux dérivés mercurico-thiophéniques décrits par J. Volhard (*Liebig's Ann. Chem.*, t. 267, p. 172 à 185) : le thiophène monochloromercurique $\text{ClHg.C}^4\text{H}^3\text{S}$, et le thiophène dichloromercurique $\text{ClHg(C}^4\text{H}^2\text{S)HgCl}$, sont des dérivés de substitution. D'ailleurs ils ne se forment qu'avec le thiophène en nature, et la difficulté de leur production, ou leur solubilité, ne peuvent permettre de les appliquer à une réaction quantitative.

» J'ai cependant réussi à combiner, avec la plus grande facilité, ce sul-

fure cyclique avec le sulfate mercurique, employé en solution fortement sulfurique, et à obtenir des composés similaires avec l'acétate et le bichlorure de mercure.

» Je m'occuperai exclusivement, dans cette Note, de la combinaison avec le sulfate, la plus importante par les applications pratiques qu'elle présente.

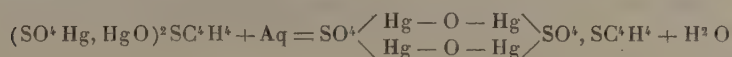
» Le réactif, dont je me suis servi pour la préparer, est ainsi composé :

Oxyde mercurique (jaune ou rouge).....	50 ^{gr}
Acide sulfurique pur.....	200 ^{cc}
Eau distillée.....	1000 ^{cc}

» On mélange l'acide et l'eau et l'on ajoute l'oxyde, en agitant : la dissolution de ce dernier est rapide ; on l'accélère encore en chauffant. La liqueur refroidie est filtrée, s'il y a lieu ; elle est inaltérable.

» Pour former la combinaison mercurique que nous étudions, on met dans un matras d'environ 1 litre 200^{cc} du réactif précédent et l'on y ajoute 1^{cc} de thiophène. Déjà, à froid, au bout de quelques instants, on observe un trouble blanchâtre, allant peu à peu en augmentant ; mais il est préférable de chauffer, dès le début, le mélange jusqu'à l'ébullition. Il se dépose alors un précipité blanc, lourd, cohérent, formé de sphéroïdes radiés, qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante. Ce précipité est ensuite essoré ou, mieux, étalé sur des plaques poreuses, et l'on achève de le dessécher sur l'acide sulfurique. Il renferme alors une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 100-110°.

» Cette substance répond à la formule



qui en fait un sulfate basique mercurico-thiophénique.

» *Propriétés.* — Ce corps, d'une assez grande stabilité, peut, après avoir perdu son eau de cristallisation, être chauffé longtemps de 120° à 130° sans inconvénient. Il ne perd même pas de son poids pendant une heure d'étuve à 150°, et ce n'est qu'au-dessus de 200° qu'il se décompose, en dégageant du gaz sulfureux et du thiophène. La lumière ne l'altère pas.

» Il est insoluble dans l'eau et dans les dissolvants neutres usuels.

» Lorsqu'on le traite par les acides, il présente quelques phénomènes intéressants, qu'il importe d'examiner de près. Mis, à la température ordinaire, en présence d'un excès d'acide sulfurique (l'expérience peut être réalisée en introduisant dans un tube à essai 5^{gr} à 10^{gr} du produit avec 1^{cc} à 2^{cc} d'acide sulfurique pur), ce composé se dissout en moins d'une demi-minute ; au bout d'une minute environ, la solution se trouble faiblement et devient légèrement rosée. A ce moment, elle ne donne rien par addition de quelques gouttes d'une solution sulfurique d'isatine ; mais si, après cette addition, on vient à chauffer légèrement, on constate que la coloration bleue de l'indophénine commencé à se manifester vers 55° et devient très intense à partir de 70°.

» Si l'on remplace, dans cette expérience, l'isatine par l'alloxane ou l'alloxantine,

la coloration bleu verdâtre que donnent ces produits avec le thiophène ne se montre nettement qu'un peu au-dessus de 60°, mais son intensité s'accroît rapidement, même sans dépasser beaucoup cette température.

» A chaud, la dissolution du produit dans l'acide sulfurique est presque instantanée à partir de 50°, et elle s'accompagne bien vite d'un précipité blanc de sulfate mercurique et d'une coloration rosée; en chauffant davantage, cette coloration disparaît et fait place à une teinte jaune brunâtre qui va en s'accroissant.

» La substance se dissout intégralement, à une douce chaleur, dans un excès d'acide chlorhydrique, en dégageant du thiophène qu'on peut recueillir par distillation.

» L'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins s'emparent de son mercure en libérant le thiophène. Les alcalis caustiques et l'ammoniaque sont sans action sur elle, même à chaud.

» La facilité de formation de ce corps et son insolubilité le rendent précieux, non seulement pour déceler des traces de thiophène, mais encore pour doser et extraire ce dernier dans les benzènes commerciaux.

» C'est ce que je me propose de développer dans une prochaine Note. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'état amorphe des corps fondus.*

Note de M. C. TANRET.

« L'étude des éthers acétiques des sucres ⁽¹⁾ m'a amené à faire quelques remarques sur l'état des corps primitivement cristallisés, que la fusion a rendus amorphes. Je demande à l'Académie la permission de les lui exposer.

» I. Les pentacétines du glucose cristallisent en aiguilles fines et légères, comme le sulfate de quinine, tandis que les cristaux des hexacétines de la racémo-inosite et des inosites actives sont durs et assez volumineux. Or, lorsqu'on fond, dans un tube effilé, ces corps, si différents de cohésion et d'aspect, puis qu'on laisse refroidir la masse fondue, aucun d'eux ne cristallise : les uns et les autres se solidifient en restant amorphes.

» II. Si l'on prend le point de fusion de ces acétines ainsi devenues amorphes, on le trouve considérablement inférieur à celui des corps cristallisés. L'acétine β du glucose fond maintenant vers 35°, alors que cristallisée elle fondait à 86°; les acétines α et γ fondent vers 50°, au lieu de 130° et 111°; celles des inosites actives et de la racémo-inosite vers 52° et 60° au lieu de 96° et 111°.

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 194.

» III. En maintenant fondus les acétines α et γ amorphes, on voit, au bout de quelques minutes, des cristaux apparaître dans la masse, puis peu à peu le tout cristallise. Pour les fondre de nouveau, il faut les chauffer jusqu'au point de fusion des corps cristallisés, soit α à 130° et γ à 111° . A 100° , cette transformation des acétines α et γ amorphes en acétines cristallisées est plus rapide : elle se fait en quatorze à quinze secondes. Quant à celle des autres acétines amorphes dont le point de fusion s'est le plus abaissé, elle est beaucoup plus lente : leur cristallisation ne commence qu'après un séjour de sept à huit heures dans une étuve chauffée à 60° .

» IV. Ce passage des acétines, de l'état amorphe à l'état cristallisé, se fait avec un dégagement de chaleur très notable. On l'a constaté de la manière suivante :

» On met quelques grammes d'acétine α , avec un thermomètre sensible, dans un petit tube qu'on porte dans un bain de paraffine, chauffé un peu au-dessus de 130° . Quand l'acétine est bien fondue, on retire le tube, on le laisse refroidir jusqu'à 100° , et tout aussitôt on le plonge dans de l'eau bouillante. On voit alors le thermomètre descendre encore d'un ou deux degrés, puis, en moins de trois minutes, monter à 106° , où il se maintient jusqu'à ce que l'acétine soit complètement cristallisée.

» C'est là une répétition exacte de l'expérience classique, qui consiste à porter dans une étuve chauffée à 98° du soufre mou au milieu duquel on a placé la boule d'un thermomètre, et dans laquelle on voit celui-ci monter en quelques instants à 110° , pendant que le soufre redevient jaune. L'acétine et le soufre mou se sont donc comportés de la même manière, en dégageant la quantité de chaleur de fusion qu'ils avaient retenue, d'où il résulte qu'il n'y a aucune différence entre les modifications allotropiques du corps simple et les états amorphe et cristallisé de l'acétine, et, ajouterai-je en généralisant, de tous les corps peut-être, qu'on peut obtenir indifféremment amorphes et cristallisés. Beaucoup de corps cristallisés passent en effet à l'état amorphe, quand, après les avoir fondus, on les refroidit brusquement. Or ces corps, ainsi devenus amorphes⁽¹⁾, recristallisent avec dégagement de chaleur quand on les chauffe, les uns comme la mannite et la santonine, dès que le tube qui les contient touche l'eau bouillante, et cela si rapidement, qu'il est souvent difficile de distinguer la fusion; les autres, comme les acétines, au bout d'un temps qui peut être quelquefois très long.

» Je citerai, comme une de ces curieuses cristallisations sous l'influence de la cha-

(¹) Mes expériences n'ont porté que sur des corps organiques.

leur, celle du glucose anhydre, dont le point de fusion, qui est à 144° , tombe à 75° pour le corps fondu et amorphe. Si l'on porte quelques grammes de ce dernier dans une étuve chauffée à 105° , des cristaux apparaissent déjà au bout de quatre heures et, après douze heures, la cristallisation est à peu près complète.

» Ces faits sont conformes à cette relation générale, et qui rencontre peu d'exceptions, d'après laquelle, parmi les états des corps préalablement fondus, le plus stable est l'état cristallisé.

» Je terminerai en rappelant que M. Berthelot avait déjà montré que l'état du chloral récemment fondu, malgré son apparence cristallisée, n'était pas le même qu'avant la fusion, sa chaleur spécifique étant alors quatre fois plus grande que la chaleur spécifique vraie, et la chaleur dégagée pendant la solidification n'étant que moitié de la chaleur absorbée pendant la fusion. « Cette identité d'état, ajoutait M. Berthelot, n'existe probablement pas davantage pour la plupart des substances dont l'état physique » se rapproche de celui du camphre, des cires et des résines ⁽¹⁾. » Ces vues reçoivent ainsi une grande extension, des faits qui viennent d'être exposés. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de l'acide α -oxybutyrique (1-butanoloïque) actif*. Note de MM. PH.-A. GUYE et CH. JORDAN, présentée par M. Friedel.

« Après avoir dédoublé l'acide oxybutyrique racémique en ses deux isomères optiques ⁽²⁾, nous avons entrepris l'étude des principaux éthers actifs. Ceux-ci s'obtiennent aisément en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans un mélange refroidi d'alcool et d'acide actif; ce dernier peut, du reste, être remplacé par le sel de baryum bien pulvérisé.

» Tous ces éthers ont été purifiés par distillation fractionnée, opération qui ne les altère en aucune façon.

» 1. Pour nous assurer de leur pureté, nous avons déterminé leur réfraction moléculaire et nous avons comparé la valeur de cette constante avec celle que l'on calcule *a priori*, au moyen des réfractions atomiques. Ce mode de contrôle, qui donne à peu près la même précision qu'une ana-

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 283.

(2) GUYE et JORDAN, *Comptes rendus* du 11 mars 1895.

lyse (du moins pour les corps saturés), n'exige qu'une très petite quantité de liquide qui peut être utilisée ultérieurement; en particulier, si le corps n'est pas assez pur, on peut, sans perte de substance, le soumettre à de nouvelles distillations fractionnées, et cela jusqu'à ce que la réfraction moléculaire concorde, dans des limites données, avec la valeur théorique. Grâce aux appareils perfectionnés construits ces dernières années (nous nous servons du réfractomètre Pulfrich), une mesure d'indice, suivie d'une mesure de densité, ainsi que tous les calculs, peuvent se faire en moins d'une heure ⁽¹⁾.

» Nous avons employé, pour la plupart des mesures polarimétriques, un petit tube de 1^m de longueur, contenant environ 0^{cc},5 de liquide. La construction du polarimètre est assez soignée pour que les erreurs d'observation soient inférieures à 0°, 01, ou, au maximum, à 0°, 02. Dans ces conditions, les pouvoirs rotatoires sont exacts à une ou deux unités près de la première décimale, écart qui, dans bien des cas, représente les différences observées entre plusieurs échantillons d'un même corps actif.

» Si nous insistons quelque peu sur ces diverses conditions, c'est qu'elles nous ont permis de déterminer les pouvoirs rotatoires d'un assez grand nombre de dérivés de l'acide oxybutyrique actif, bien que nous ne disposions que d'une quantité très restreinte de ce produit.

» 2. Quelques-unes des propriétés des éthers de l'acide α -oxybutyrique gauche sont réunies dans le Tableau I. Tous ces éthers dérivent des alcools primaires; aucun n'a été décrit jusqu'à présent; il en est de même des éthers racémiques, à l'exception du dérivé éthylique.

TABLEAU I.

Oxybutyrates	Temps d'ébullition.	Densités à 15°.	Rotations spécifiques [α] _D .	Produits d'asymétrie P $\times 10^4$.
1. d'éthyle.....	169	0,978	—1,9	319
2. de butyle normal.....	200	0,982	—9,7	309
3. d'isobutyle.....	197	0,965	—7,7	309
4. d'amyle racémique....	209	0,950	—8,5	286
5. d'heptyle.....	245	0,928	—6,1	233
6. d'octyle.....	255	0,916	—5,3	209

» Le maximum de P correspond à l'éther propylique, avec une valeur de 330.

(¹) On trouve dans l'*Agenda du Chimiste*, édition de 1895, toutes les Tables nécessaires pour effectuer rapidement ces calculs. Nous reviendrons sur cette question dans un Mémoire plus détaillé.

» On remarquera que les pouvoirs rotatoires des éthers formés avec les alcools primaires normaux (éthers 1, 2, 5, 6) passent par une valeur maxima; il en est de même du produit d'asymétrie, dont les valeurs ont été calculées par la formule simplifiée, dans l'hypothèse des masses concentrées aux sommets d'un tétraèdre régulier. Les deux valeurs maxima ne correspondent pas au même terme. C'est, néanmoins, une nouvelle confirmation de l'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire dans les séries homologues, fait dont plusieurs exemples ont déjà été donnés ⁽¹⁾.

» 3. Les éthers dérivés de l'alcool amylique actif (de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -4,4$) et de l'alcool amylique racémique présentent un intérêt particulier, en ce sens que ce sont des composés à deux carbones asymétriques. Quelques-unes de leurs propriétés sont réunies dans le Tableau II.

TABLEAU II. — Éthers amyliques des acides α -oxybutyriques actifs.

	$[\alpha]_D$.
1. Acide oxybutyrique racémique + alcool amylique actif	+ 1,5
2. Acide oxybutyrique gauche + alcool amylique racémique.	- 8,5
3. Acide oxybutyrique gauche + alcool amylique gauche.	- 7,3
4. Acide oxybutyrique droit + alcool amylique gauche.	+ 8,1

» Ces observations fournissent une nouvelle preuve en faveur des principes relatifs à la superposition des effets des carbones asymétriques dans une même molécule ⁽²⁾. D'après les observations faites jusqu'à présent, chaque carbone asymétrique agit sur la lumière polarisée comme s'il était seul; d'autre part, les effets des divers carbones s'ajoutent algébriquement. De là résulte que la rotation spécifique de l'éther (3) doit être égale à la somme algébrique des rotations spécifiques fournies par les éthers (1) et (2), soit $+1,5 + (-8,5) = -7,0$. Aux erreurs d'expériences près, il en est bien ainsi; on trouve en effet $-7,3$.

» Quant à l'éther (4), il dérive d'un acide dextrogyre contenant encore de l'acide racémique; l'éther isobutylique de cet acide droit est caractérisé par un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +5,7$; on a vu plus haut que l'isomère lévogyre possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -7,7$. Abstraction faite du signe, le rapport de ces deux rotations spécifiques est de $\frac{7,7}{5,7} = 1,35$.

⁽¹⁾ GUYE et CHAVANNE, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1454; t. CMX, p. 906; t. CXX, p. 452.

⁽²⁾ GUYE et GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 740 et 953; *Bull. de la Soc. chim.*, 3^e série, t. XI, p. 1178.

» Si donc on faisait réagir l'acide oxybutyrique droit sur l'alcool amylique racémique, on obtiendrait un éther isomère de l'éther (2) ci-dessus, dont le pouvoir rotatoire serait égal à $[\alpha]_D = \frac{+8,5}{1,35} = +6,3$.

» Il est dès lors évident qu'en ajoutant à ce nombre +6,3, celui fourni par l'éther (1), on doit obtenir un nombre représentant le pouvoir rotatoire de l'éther (4), soit : $+6,3 + 1,5 = +7,8$. Aux erreurs d'expériences près, il en est réellement ainsi : on trouve, en effet, +8,1.

» Nous poursuivons l'étude des dérivés obtenus par des substitutions dans la fonction alcoolique de l'acide oxybutyrique (1). »

ÉCONOMIE RURALE. — La production du vin et l'utilisation des principes fertilisants par la Vigne. Note de M. A. MÜNTZ, présentée par M. Dehérain.

« J'ai montré (2) que les quantités de principes fertilisants qu'absorbent les vignes à grand rendement ne sont pas sensiblement supérieures à celles des vignes peu productives. Ce fait tient à ce que la plus grande partie de ces éléments se concentre dans les organes de végétation, bois et feuilles, tandis qu'une faible fraction seulement se retrouve dans le raisin. L'abondance de la vendange a donc une minime influence sur l'absorption des matériaux nutritifs du sol, alors que le poids des feuilles et des sarments produits dans l'année en a une considérable. Or ce poids qui, dans les vignes saines, n'a aucun rapport avec la quantité de récolte, dépend de la nature du sol et aussi du nombre de pieds de vignes plantés dans un hectare, nombre variant de 4000 dans le Midi à 10000 dans la Gironde, à 25000 dans la Bourgogne, à 50000 et 60000 dans la Champagne. Les vignes grêles et serrées des régions plus septentrionales ont souvent une production de matière végétale aussi abondante que les pieds vigoureux et espacés du Midi.

» Pour montrer à quel point les exigences de la Vigne sont indépendantes de la quantité de vendange, je citerai les résultats obtenus sur le

(1) Genève, laboratoire de Chimie de l'Université.

(2) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 514.

terroir de Verzenay (Champagne), dans deux années très différentes comme production :

	Vin produit par hectare.	Absorbé par hectare de Vigne.		
1892....	6 ^{hlit} ,5	37 ^{kg} d'azote	11 ^{kg} d'acide phosphorique	41 ^{kg} de potasse
1893....	55 ^{hlit} ,6	41 ^{kg} d'azote	11 ^{kg} ,5 d'acide phosphorique	51 ^{kg} de potasse

» Quoiqu'en 1893 la récolte ait atteint presque le décuple de celle de l'année précédente, les exigences de la Vigne n'ont pas été notablement plus élevées qu'en 1892; la potasse seulement est en augmentation, cet alcali entrant pour une part assez forte dans la constitution du vin.

» Un développement exagéré de feuilles, qui a pour effet de provoquer l'intervention de grandes quantités d'éléments fertilisants, n'est pas d'ailleurs une condition favorable à la production du vin et souvent on le modère par des pincements et des épamprages. Il suffit qu'il y ait assez de feuilles pour l'élaboration des matériaux qui constituent le raisin; ce qui est en plus entraîne, sans compensation, l'épuisement du sol.

» Le vin est le seul produit exporté de l'exploitation, c'est-à-dire en enlevant des matières fertilisantes; les feuilles, les sarments, les marcs font retour, au moins partiellement, au sol qui les a produits.

» Mais cette exportation par la vente du vin est minime, surtout pour l'azote et pour l'acide phosphorique, sensible seulement pour la potasse, que le vin contient à l'état de bitartrate.

» Voici quelques exemples pris dans des vignobles de régions très différentes, en rapportant les résultats à l'hectare :

		Acide		
		Azote.	phosphorique.	Potasse.
		kg	kg	kg
Guilhermain	{ absorbé par la Vigne.....	74	17	56
(Hérault)	{ exporté par 112 ^{hlit} de vin produit...	4	2	11
Ay	{ absorbé par la Vigne.....	50,5	10,7	50
(Champagne)	{ exporté par 32 ^{hlit} ,7 de vin produit...	0,9	0,7	2
Château-Laffite	{ absorbé par la Vigne.....	35,5	12,5	46
(Médoc)	{ exporté par 26 ^{hlit} ,4 de vin produit...	1,1	0,8	4,5

» Théoriquement, le vin est donc une des récoltes les moins épuisantes, puisqu'elle n'exporte du domaine que des quantités de principes fertilisants, si faibles qu'elles paraissent négligeables.

» Mais la théorie d'une restitution en rapport avec l'exportation se trouve ici complètement en défaut et, en s'y conformant, le viticulteur s'expose-

rait à de graves mécomptes. Pour être maintenue en production, la Vigne a besoin de fumures énergiques; abandonnée aux ressources qu'elle peut tirer du sol, elle végète péniblement et ne donne que de maigres récoltes.

» Les engrais jouent un rôle d'autant plus grand dans la culture de la Vigne que, d'un côté, beaucoup de vignobles, et parmi les plus réputés, sont établis dans des sols d'une pauvreté extrême et que, de l'autre, les pieds américains servant de porte-greffes se montrent beaucoup plus exigeants que la Vigne française. Les vignobles ne peuvent donc pas se passer de fumures, sauf ceux qui sont établis dans des terres très fertiles, dans des alluvions profondes. Aussi, malgré l'influence fâcheuse qu'on attribue aux engrais sur la qualité du vin, les Vignes sont-elles, en général, fumées abondamment.

» J'ai fait voir ⁽¹⁾ que la production d'un hectolitre de vin, dans les régions qui donnent plus de qualité que de rendement, met en jeu de bien plus grandes quantités de principes fertilisants que celle d'un hectolitre de vin ordinaire du Midi. Cette constatation est la conséquence de ce qui a été exposé précédemment, et tient surtout aux différences dans les quantités de récolte; mais elle tient aussi en partie à la composition des vins eux-mêmes. J'ai, en effet, constaté que les vins plus appréciés des régions de l'ouest et de l'est sont, indépendamment de la quantité de matières fixes, plus riches en azote et en acide phosphorique que les vins communs et à grande production du Midi. Cette observation me paraît établir, au point de vue chimique, la première distinction entre les vins fins et les vins ordinaires.

» Voici quelques résultats qui indiquent ces différences; ils ont été obtenus avec des vins soutirés et limpides, par suite tout à fait comparables :

		Acide		
		Azoté.	phosphorique.	Potasse.
		gr	gr	gr
Vins rouges du Midi,	moyenne par litre....	0,278	0,203	1,150
» de la Bourgogne,	»	0,768	0,369	1,180
» du Médoc,	»	0,381	0,333	1,646
» de Saint-Émilion,	»	0,435	0,320	1,670
Vins blancs du Midi,	»	0,129	0,157	0,847
» de la Bourgogne,	»	0,509	0,186	0,677
» de Sauternes,	»	0,265	0,347	0,890
» de la Champagne,	»	0,233	0,168	0,612

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 515.

» La qualité supérieure coïncide donc avec une plus grande teneur en matières azotées et en phosphates; celle-ci n'est peut-être pas sans influence sur quelques-unes des propriétés organoleptiques qui établissent de si grandes différences de prix entre les vins. »

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur la décortication des blés.*

Note de M. BALLAND.

« Les premiers essais de décortication des blés sont anciens. Dans une suite de recherches présentées à l'Académie, il y a quarante ans, Millon exposait les avantages que l'on peut retirer du nettoyage du blé par voie humide; il indiquait les meilleures conditions dans lesquelles on doit se placer pour pratiquer le lavage et l'essorage, et faisait connaître les appareils qu'il a imaginés à cet effet. Le lavage des blés est entré depuis dans les habitudes de la meunerie, et les laveuses perfectionnées, employées aujourd'hui au nettoyage des blés reposent encore sur les données scientifiques établies par Millon. L'ingénieur chimiste, avec l'ampleur de vue qui lui était coutumière, a fait entrevoir aussi l'importance de la décortication et les conséquences économiques qui doivent en résulter ⁽¹⁾. Toutefois, il n'obtenait qu'une décortication partielle en portant le grain lavé aux meules avant qu'il eût repris toute sa siccité : l'enveloppe extérieure du blé se détachait alors en feuillets « d'une légèreté incroyable, et d'une » composition chimique tout à fait différente de celle qui appartient aux » sons ordinaires », avec lesquels, d'ailleurs, elle restait mélangée.

» La substitution des cylindres aux meules a favorisé plus tard la décortication, en facilitant, dans les blés après mouillage, la séparation de l'enveloppe extérieure; mais ces enveloppes n'étaient toujours pas rejetées de la farine et du son et, en définitive, le problème de la décortication n'avancait guère. Depuis peu, il viendrait d'entrer, en Allemagne, dans une voie nouvelle. La décortication se pratiquerait en grand, en faisant passer suc-

⁽¹⁾ *Des phénomènes qui se produisent au contact de l'eau et du blé et de leurs conséquences industrielles* (Comptes rendus, t. XXXVIII, p. 314).

Influence du lavage des blés sur les qualités du son, de la farine et du pain (Comptes rendus, t. XXXVIII, p. 345).

Mémoire sur la décortication du blé (Comptes rendus, t. XL, p. 678).

Voir surtout : J. REISET, E. MILLON, *sa vie, ses travaux de Chimie et ses études économiques et agricoles sur l'Algérie*. Paris, 1870.

cessivement dans une laveuse, un décortiqueur et un aspirateur, les grains préalablement bien criblés; ceux-ci sortiraient des appareils entièrement secs et débarrassés du péricarpe, avec une perte d'environ 4 pour 100. D'après M. Steinmetz, de Leipzig-Gohlis, le promoteur de ce nouveau système de décortication, le blé ainsi traité peut être entièrement transformé en farine panifiable.

» J'ai entre les mains, ayant passé par les appareils de M. Steinmetz, les résidus du décortiquage, le blé décortiqué et la farine entière obtenue avec ce même blé.

» Les produits du décortiquage sont constitués par des lamelles souples, très minces, souvent assez étendues, ayant la couleur du blé et absolument dépouillée d'amidon.

» Le blé présente une teinte plus pâle que celle du blé ordinaire; le péricarpe comprenant l'épicarpe, le mésocarpe et l'endocarpe est absent, sauf dans le sillon du grain qui est resté à peu près intact avec une partie des poussières qu'on y trouve habituellement. C'est plutôt un blé mondé que décortiqué. Les bords du péricarpe laissé dans le sillon vont en s'amincissant de l'intérieur à l'extérieur, comme s'ils avaient été usés par suite d'un léger frottement des grains mouillés les uns contre les autres.

» La farine est fortement piquée et présente les caractères des farines blutées à 90; mais le microscope n'y décèle plus, comme dans celles-ci, la présence des poils du blé. Elle a, comme on le voit par les analyses suivantes, la même composition que le blé d'origine décortiqué :

	Produits du décortiquage pour 100.	Blé décortiqué pour 100.	Farine entière pour 100.
Eau.....	9,80	14,00	15,40
Matières azotées.....	3,69	10,13	10,13
» grasses.....	0,40	1,65	1,70
Cellulose résistante.....	21,20	0,84	0,82
Cendres.....	1,90	1,30	1,10

» Les produits du décortiquage laissent des cendres siliceuses et infusibles, tandis que celui du blé et de la farine sont riches en phosphates fusibles; la matière grasse, extraite par l'éther, est comme résineuse et sans odeur, celle du blé et des farines étant, au contraire, huileuse et aromatique; le poids de la cellulose provenant du traitement par l'acide chlorhydrique et la potasse dilués est exactement celui que Poggiale a trouvé dans les sons ayant traversé successivement les organes digestifs de deux chiens et d'une poule (*Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 173) : c'est, d'autre part, approximativement la composition que M. Aimé Girard assigne au péricarpe du blé, qu'il évalue à 4,45 pour 100 du poids des grains et qu'il a reconnu absolument impropre à l'alimentation (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 17). Si l'on s'en tient à ces données, les procédés de décortication de M. Steinmetz auraient donc pour effet de débarrasser les blés et les farines de 3 à 4 pour 100 de produits inertes, qui viennent entraver la digestion et grossir démesurément les matières excrémentielles des personnes qui ne se nourrissent que de pains faits avec des farines peu blutées ou avec

des farines de tout grain, comme le pain *dit* de Graham, aujourd'hui vanté par plusieurs médecins.

» Il convient d'observer que le blé que j'ai examiné est un blé rond, présentant un sillon relativement mince et peu accusé, par conséquent plus favorable à la décortication que des grains longs à sillon épais et profond; il ne faudrait pas cependant attacher trop d'importance à cette remarque, car, d'après Millon, le son fourni par ce repli diffère du son de la superficie : il est plus blanc, plus souple et nuit moins à la farine.

» J'ai constaté aussi que l'acidité du blé n'atteint que 0^{es}, 038 pour 100, alors que celle de la farine s'élève à 0^{es}, 093 pour 100. Si l'acidité du blé mondé ne s'écarte pas trop de l'acidité des blés ordinaires, ce qui prouve que les téguments situés au-dessous du péricarpe n'ont pas été atteints, on voit qu'il n'en est plus de même pour la farine : les altérations ont commencé dès que ces téguments (testa, endoplèvre et tégument séminal) riches en matières fermentifères ont été lacérés et mis à nu par la mouture. C'est un genre de farines absolument impropres à la conservation et qui gagnent à être consommées de suite. Le pain bis qu'elles fournissent est ainsi plus odorant, plus savoureux et moins noir.

» J'ai remarqué autrefois que les macérations de son, abandonnées à la fermentation spontanée à une température de 20° à 25°, prennent une coloration noire lorsque l'acidité s'est très développée, et j'avais cru pouvoir rattacher la couleur du pain bis à l'action des ferments naturels du blé sur les principes immédiats du son [matière colorante, cellulosique, tannique (?), huile essentielle, etc.].

» D'autre part, il a été établi depuis que les pains travaillés sur levûre ont toujours une acidité inférieure à celle des pains travaillés sur levains (*Comptes rendus*, t. CXVII, p. 797). Il semble dès lors que la teinte des pains bis pourrait être atténuée, en renonçant aux levains et en ne faisant usage que de levures très actives pour porter la pâte, dans le moins de temps possible, au degré de fermentation voulu pour la mise au four. C'est ce qu'obtenait partiellement Mège-Mouriès, en employant exclusivement, à la confection des levains, des farines de première qualité, auxquelles il mêlait ensuite les gruaux blancs et, en dernier lieu seulement, les gruaux bis (*Comptes rendus*, t. LIV, p. 447). Ces sages conseils n'ont pas prévalu dans la pratique, et il devait en être ainsi, si l'on songe que la conduite des levains, l'opération la plus délicate de la boulangerie, est généralement confiée à des personnes qui en méconnaissent la portée, et qu'en France on s'est préoccupé, avant tout, d'affiner les farines pour avoir du pain blanc. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la part respective que prennent les actions purement physiques et les actions physiologiques, au dégagement d'acide carbonique par les muscles isolés du corps.* Note de M. J. TISSOT, présentée par M. Chauveau.

« Dans une Note précédente, j'ai démontré que la quantité totale d'acide carbonique dégagée par un muscle isolé du corps n'a aucun rapport avec les phénomènes d'activité vitale dont ce muscle est le siège. J'ai à faire voir maintenant que cet acide carbonique provient de deux sources :

» 1° D'un phénomène purement physique : dégagement de l'acide carbonique préformé et contenu dans le muscle à l'état de dissolution ou de combinaison très instable;

» 2° D'un phénomène physiologique : production d'acide carbonique sous l'influence de l'activité vitale du muscle.

» La première proposition est établie par les faits suivants :

» A. *Le muscle mort, comme par exemple le muscle tué par la chaleur, dégage encore de l'acide carbonique.*

» *Expérience.* — Une patte de grenouille débarrassée de sa peau est plongée dans de l'eau à une température déterminée et pendant un temps suffisant pour tuer les muscles. On retire ensuite la patte et on l'introduit dans un tube placé sur le mercure et contenant un volume d'air connu. On l'y laisse une heure et demie; puis on la retire et on analyse le gaz. On voit alors que cette patte n'a pas absorbé d'oxygène, mais a dégagé de l'acide carbonique. Voici un Tableau qui renseigne sur les quantités de ce gaz dégagées par une patte de grenouille soumise à différentes températures et pendant le même temps. Deux expériences ont été faites en remplaçant l'air par de l'azote, afin de montrer que le phénomène se produit aussi bien en l'absence d'oxygène :

	Expériences			
	I.	II.	III.	IV.
Nature du gaz dans lequel la patte a été mise.	Air	Azote	Air	Azote
Température à laquelle la patte a été soumise.	50°	53°	70°	90°
Durée de l'action de la température.....	15 ^m	15 ^m	15 ^m	15 ^m
Quantité d'acide carbonique dégagée.....	0 ^{cc} , 33	0 ^{cc} , 20	0 ^{cc} , 15	0 ^{cc} , 096

» Ces chiffres montrent bien que le muscle tué par la chaleur produit, en effet, de l'acide carbonique, mais qu'il en dégage d'autant moins que la température, à laquelle on l'a préalablement soumis, a été plus élevée.

» La durée du chauffage exerce une influence analogue à celle de son intensité. En effet, dans les expériences faites pour étudier cette influence, j'ai toujours constaté que la quantité d'acide carbonique se montre d'au-

tant plus faible que l'action de la chaleur a été plus prolongée. D'après ces résultats, le muscle dégagerait d'autant moins d'acide carbonique qu'on en a, au préalable, chassé davantage par la chaleur. Cette interprétation appelle une démonstration directe. L'expérience suivante ajoute ses enseignements à ceux qu'on trouve déjà dans quelques-unes de mes expériences antérieures.

» B. *La quantité d'acide carbonique dégagée par un muscle isolé du corps est d'autant plus grande qu'on le soumet pendant le dégagement à une température plus élevée.*

» *Expériences.* — 6 pattes de grenouille de même taille sont mises dans 6 cloches, placées sur le mercure et contenant des volumes égaux d'air ou d'azote. On les porte dans des étuves à des températures différentes; au bout d'une heure et demie, on analyse les gaz. Voici les résultats d'une expérience faite sur 6 pattes de grenouille placées dans l'azote :

Température.	Acide carbonique dégagée.
°	cc
17	0,150
28	0,218
36	0,310
50	0,567
62	0,656
70	0,694

» C. *Un muscle encore vivant, isolé du corps, dégage d'autant plus d'acide carbonique qu'il en contient une plus grande quantité préformée dans son intérieur.*

» *Expérience.* — Pour démontrer ce fait, je sépare les deux pattes d'une Grenouille au niveau du pubis en les laissant recouvertes de leur peau. Je tétanise l'une jusqu'à épuisement pendant quinze à vingt minutes; l'autre reste au repos. Au bout de ce temps, j'enlève la peau des deux pattes et je les fais passer dans deux cloches contenant deux volumes sensiblement égaux et connus d'air. Au bout d'une heure et demie, j'analyse les gaz. Voici les résultats obtenus dans trois expériences :

	Oxygène absorbé.	Acide carbonique dégagé.
	cc	
Expérience I. {	Patte normale 0,221	0,255
	» fatiguée 0,200	0,424
Expérience II. {	» normale 0,222	0,303
	» fatiguée 0,194	0,401
Expérience III. {	» normale 0,220	0,269
	» fatiguée 0,183	0,357

» Ainsi dans chaque expérience, la quantité d'oxygène absorbée est

plus faible dans la patte tétanisée, ce qui est bien en rapport avec la diminution de l'excitabilité dans ce membre. Au contraire, la quantité d'acide carbonique dégagé a augmenté d'une manière considérable. Ce résultat est facile à comprendre, si l'on considère que cette patte avait été tétanisée et que l'acide carbonique produit pendant le travail s'était accumulé dans les muscles. Il y avait donc une plus grande quantité d'acide carbonique préformée dans ce muscle que dans l'autre.

» En résumé, les résultats de ces diverses expériences montrent que le muscle mort dégage de l'acide carbonique et que certaines conditions (chaleur, accumulation de gaz) exercent sur ce dégagement la même action que dans le cas d'une simple solution d'acide carbonique. On est donc bien là en présence d'un phénomène d'ordre purement physique.

» Quant à la seconde proposition énoncée au commencement de cette Note, c'est-à-dire la participation de l'activité physiologique du muscle à la production de l'acide carbonique, elle est établie par le fait suivant :

» D. *Un muscle placé dans l'air dégage plus d'acide carbonique qu'un muscle identique (le muscle similaire du même animal) placé dans un gaz inerte et privé complètement d'oxygène.*

» *Expérience.* — Voici les résultats de plusieurs expériences faites sur les deux pattes d'une même grenouille placées pendant le même temps (une heure et demie) l'une dans l'air, l'autre dans l'hydrogène.

	Acide carbonique dégagé	
	dans l'air.	dans l'hydrogène.
Expérience I.....	0,182	0,113
» II.....	0,180	0,137
» III.....	0,302	0,208
» IV.....	0,210	0,149

» On peut donc conclure de ces expériences :

» 1° Qu'une partie de l'acide carbonique dégagé par un muscle placé dans l'air est due à l'oxygène absorbé;

» 2° Que c'est là un phénomène vital, un véritable phénomène de respiration. Ce phénomène de respiration sera analysé en détail dans une Communication ultérieure.

» Pour le moment, les faits qui viennent d'être exposés suffisent à justifier mes propositions sur la double origine de l'acide carbonique exhalé par le muscle isolé du corps : dégagement purement physique de gaz préformé et formation active due à l'exercice des propriétés physiologiques survivantes du muscle (1). »

(1) Travail du laboratoire de M. A. Chauveau, au Muséum.

MÉDECINE. — *Action thérapeutique des courants à haute fréquence (auto-conduction de M. d'Arsonval)*. Note de MM. **APOSTOLI** et **BERLIOZ**, présentée par M. d'Arsonval.

« Nous venons, depuis un an, de rechercher sur un grand nombre de nos malades l'action des courants alternatifs à haute fréquence, prenant naissance dans le corps humain par induction, en nous proposant de donner la démonstration clinique des découvertes physiologiques de M. d'Arsonval sur ce sujet.

» Les applications localisées de ces mêmes courants en dermatologie ont été déjà faites par le Dr Oudin, mais leur influence sur l'état général, dans les manifestations pathologiques les plus diverses, restait tout entière à démontrer.

» Nous avons procédé, dans ce but, d'une façon empirique en appliquant presque uniformément un même traitement, consistant dans l'immersion du sujet dans le grand solénoïde de M. d'Arsonval, pendant une durée moyenne de 15 à 20 minutes chaque fois et autant que possible tous les jours. Nous avons pris soin d'éliminer strictement toute influence parallèle, soit d'un régime spécial, soit d'une médication additionnelle, en ne soumettant nos malades qu'à cet unique traitement.

» Du 20 janvier 1894 au mois de mars 1895, 75 malades (dont 34 du cabinet et 41 de la clinique de l'un de nous) ont été ainsi soignés et, parallèlement, 267 examens des urines ont été soigneusement faits par M. Berlioz.

» Le total des séances appliquées à tous ces malades a été de 2446.

» Voici les réponses cliniques, soit positives, soit négatives, qui ont été fidèlement enregistrées.

» *a. Résultats négatifs.* — Certaines hystériques et plusieurs névralgies localisées, telles entre autres qu'une névralgie type du radial, se sont montrées absolument réfractaires et n'ont retiré aucun bénéfice de ce traitement.

» L'examen des urines de ces mêmes malades, fait un certain nombre de fois pendant le cours de ces applications, a montré, d'autre part, qu'il n'y avait pas ici de changement appréciable dans la composition de l'urine, avant et après le traitement.

» *b. Résultats positifs.* — La plupart des malades qui ont bénéficié très nettement de ces soins sont des ralentis de la nutrition : *arthritiques, gouteux, rhumatisants, glycosuriques*, etc.

» Chez presque toutes, une amélioration très marquée a été acquise : mais celles qui en ont éprouvé le plus grand bienfait sont surtout des arthritiques présentant des phénomènes, soit articulaires, soit névralgiques.

» Dès les premières séances, avant même toute influence locale apparente ou toute

action sur la sécrétion urinaire, c'est l'état général qui a été tout d'abord heureusement influencé, et voici le schéma d'ensemble de l'amélioration symptomatique telle que nous l'avons notée au jour le jour, en faisant abstraction des nuances qu'ont pu comporter chaque cas particulier :

- » Restauration des forces;
- » Réveil de l'appétit;
- » Retour du sommeil;
- » Réapparition de la gaieté, de l'énergie au travail;
- » Sédation de certains maux nerveux;
- » Marche plus aisée, facies meilleur, etc.
- » Ultérieurement, les troubles locaux, douloureux ou trophiques, se sont progressivement amendés; ainsi, une malade qui s'était vue réduite à une impotence presque complète par une arthrite coxo-fémorale a repris le fonctionnement régulier de ses jambes. Une autre que des douleurs vives empêchaient de fermer la main a complètement récupéré ses mouvements, etc.

» Parallèlement à cette amélioration symptomatique, l'examen de la sécrétion urinaire a démontré que la diurèse devenait plus satisfaisante et que les déchets organiques étaient plus facilement éliminés. *Les combustions étaient augmentées* et on en avait la preuve par la diminution du chiffre de l'acide urique, en même temps que le taux de l'urée devenait plus élevé. Le rapport entre ces deux substances qui, avant tout traitement, était très fort, diminuait peu à peu, au point de se rapprocher du rapport moyen de $\frac{1}{40}$.

» L'élimination des éléments minéraux était elle-même influencée, mais d'une manière moins évidente.

» Nous rappellerons également, tout en nous réservant de compléter nos premiers résultats sur d'autres malades du même genre, que, chez *trois* diabétiques, la quantité de sucre a diminué considérablement, au point même de disparaître, après un certain nombre de séances, sans autre traitement additionnel.

» *En résumé*, les faits nombreux que nous avons observés depuis un an nous permettent d'apporter, dès aujourd'hui, une confirmation clinique nouvelle aux découvertes physiologiques de M. d'Arsonval sur l'action des courants alternatifs à haute fréquence, prenant naissance, par induction, dans les tissus.

» Ces courants ont une influence puissante sur l'activité nutritive et, à ce titre, ils constituent une médication de premier ordre dans un grand nombre de troubles fonctionnels, provoqués par un ralentissement ou une perversion de la nutrition. »

PHYSIOLOGIE. — *Application nouvelle de la méthode graphique à la musique.*

Note de MM. A. BINET et J. COURTIER, présentée par M. Marey.

« Nous avons l'honneur de présenter à l'Académie un appareil auquel nous donnons le nom de *criterium musical*.

» Cet appareil est destiné à l'étude et à la vérification du toucher au piano. Il repose sur une application de la méthode graphique, et consiste dans l'enregistrement, au moyen de tubes à air, des actes mécaniques exécutés par les doigts du pianiste sur les touches.

» Il se compose de deux parties : 1° Un tube de caoutchouc placé transversalement sous toutes les touches blanches et noires du piano; les deux extrémités de ce tube sont réunies à un seul tambour enregistreur. Le style de ce tambour inscrit les courbes obtenues par la pression des touches.

» L'avantage qu'offre cet appareil consiste surtout en ce qu'il se compose d'un organe unique (le tube de caoutchouc et le tambour avec lequel ce tube fait corps). Les erreurs provenant nécessairement des différences de sensibilité et de réglage d'une série d'appareils à air, disposés sous les diverses parties du clavier, sont ainsi évitées.

» Le tube de caoutchouc est collé sur une bande de carton qui est elle-même fixée sur une latte en bois; celle-ci vient affleurer en arrière du plateau du piano, et l'on peut, au moyen d'une simple vis accessible en dehors du piano, élever ou abaisser le tube, suivant que l'on désire ou non enregistrer le toucher; la hauteur du support du tube et le diamètre de celui-ci ont été calculés de manière à ménager l'écrasement du tube et la dureté des touches; pour égaliser l'effet de pression des touches blanches et noires, qui correspondent à des bras de levier de longueur différente, on a pratiqué, dans le carton-support, des orifices correspondant aux touches noires, de manière à augmenter la course de celles-ci.

» 2° L'appareil enregistreur se compose d'un mouvement d'horlogerie qui actionne deux rouleaux entre lesquels passe à frottement une bande de papier qui se déroule d'une bobine. Le fastidieux noircissage de la bande est évité par une plume à encre, d'un modèle nouveau, composée d'un réservoir à encre en amadou, qui cède lentement sa provision, par capillarité, à un léger style de bois poreux. L'ensemble de l'appareil est de dimensions réduites, enfermé dans une boîte rigide en cuivre, dont les dimensions sont à peu près celles d'un volume in-octavo ($20^{\text{cm}} \times 15^{\text{cm}} \times 6^{\text{cm}}$);

il est facilement transportable et peut être placé sur le piano, de sorte que le pianiste lit son tracé pendant qu'il joue.

» Des expériences de vérification ont prouvé que le fonctionnement de ce système donnait, d'un bout à l'autre de la série des touches, des résultats comparables et constants.

» Nous pensons que cet appareil pourra rendre des services, à trois points de vue principaux :

» *Utilité pédagogique.* — Les tracés renseignent d'une manière très délicate sur le jeu du pianiste, quant à la durée des notes, à la rapidité de l'attaque, à l'égalisation des doigts, aux passages de pouce, au lié et au détaché, au *crescendo* et au *decrescendo*, aux trilles, en un mot à tout ce qui concerne la rectitude de l'exécution et l'expression musicale.

» Les personnes qui veulent connaître, dans le détail, les qualités ou imperfections de leur jeu, ont, à l'aide des tracés inscrits par cet appareil, une vérification objective et durable, qui contrôle les appréciations de l'oreille, toujours fugitives et sujettes à erreur. C'est ce qu'ont reconnu spontanément un certain nombre d'artistes, qui ont joué avec l'appareil. Les imperfections du jeu se montrent spécialement dans les mouvements de grande vitesse, et nous pouvons affirmer déjà, d'après nos tracés, qu'il n'existe point, chez les artistes, de mécanisme impeccable.

» *Utilité psychologique.* — Nous avons eu surtout pour but de faire un appareil utile aux laboratoires de Psychologie et servant à l'étude des mouvements volontaires, du sens du temps, du sens du rythme, etc. Les résultats de nos recherches paraîtront dans un Mémoire spécial. Nous en extrayons simplement, à titre de curiosité, l'observation suivante : que certains virtuoses arrivent à allonger volontairement d'un centième de seconde un intervalle de dix centièmes de seconde.

» *Utilité artistique.* — Il nous semble, vu l'insuffisance de la notation musicale ordinaire, que notre appareil peut servir aux artistes qui veulent exprimer avec précision comment un morceau doit être exécuté, au point de vue de la force, de la vitesse et de toutes les nuances du jeu. »

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Recherches histologiques sur le développement des Mucorinées.* Note de M. MAURICE LÉGER.

« J'ai déjà eu l'honneur de présenter à l'Académie, en collaboration avec M. Dangeard (1), deux Notes sur la structure des Mucorinées et sur

(1) P.-A. DANGEARD et Maurice LÉGER, 1^o *Recherches sur la structure des Mucorinées*.

leur reproduction sexuelle. Nous y indiquions comme certaine l'existence de nombreux noyaux dans toutes les parties de ces plantes ; mais, sauf pour la zygospore, que nous avons étudiée à un grand nombre d'états, nous n'avions pu préciser les modifications que subissent le protoplasma et les noyaux dans les organes de ces Champignons, aux diverses époques de leur développement.

» J'ai continué ces recherches pour mon propre compte, et elles ont porté sur plusieurs espèces de chacun des genres suivants : *Pilobolus*, *Mucor*, *Sporodinia*, *Rhizopus*, *Chaetocladium*, *Mortierella*, *Piptocephalis*. Dans tous les genres que je viens d'énumérer, j'ai trouvé une structure identique, qui varie suivant l'âge de l'individu ; l'homogénéité des résultats obtenus m'a permis d'arriver aux conclusions générales suivantes :

» Chez tout individu jeune, le thalle et les organes de reproduction en voie de croissance sont absolument remplis par un protoplasma très dense, qui occupe tout le mycélium et les tubes sporangifères sans solution de continuité : les coupes transversales montrent invariablement, dans les tubes mycéliens ou sporangifères d'une jeune Mucorinée, le protoplasma serré au milieu duquel se détachent les noyaux dont le nucléole se colore surtout avec beaucoup d'intensité sous l'action de certains réactifs.

» Dans les quelques documents épars que possède la littérature sur l'organisation intime des Mucorinées, je lis ⁽¹⁾ que le protoplasma se présente sous forme de trainées pariétales : ce fait n'est vrai que lorsque la plante est plus âgée. En effet, dès que les spores sont formées et que, par conséquent, la columelle a fait son apparition, l'arrivée du protoplasma dans le sporange n'a plus sa raison d'être : il commence à se modifier, se transforme en huile et devient trabéculaire. Plus tard, il n'y a plus le long des tubes que de minces trainées protoplasmiques, destinées elles-mêmes à disparaître.

» Les noyaux subissent, pendant cette période, une modification intéressante : dans les filaments jeunes, ils se montrent avec un beau nucléole sphérique, entouré d'un cytoplasme généralement incolore et d'une fine membrane. Cette forme est tout à fait générale, et persiste dans la formation des spores : mais, dans les filaments et les columelles, les noyaux qui

rinées (*Comptes rendus*, 19 février 1894) ; 2° *La reproduction sexuelle des Mucorinées* (*Ibid.*, 5 mars 1894).

(1) SCHMITZ, *Untersuchungen über die Zellkerne der Thallophyten* (*Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westfalens*; 1887).

restent dans les traînées protoplasmiques perdent leur membrane et finissent par être réduits à leur seul nucléole, qui subsiste comme un simple ornement de la paroi interne, alors même que toute trace de protoplasme a complètement disparu. J'ai observé partout, avec la plus grande netteté, ce phénomène très particulier aux Mucorinées.

» Le développement des chlamydospores se rapproche beaucoup de celui des sporangiospores. Chez le *Mucor racemosus*, par exemple, où ces organes sont très nombreux, on voit, le long des filaments jeunes, se former de petits amas protoplasmiques contenant de 7 à 25 noyaux : quand la chlamydospore est définitivement isolée, par des cloisons, du reste du filament, ses parois s'épaississent, le protoplasme se transforme peu à peu en huile, et les noyaux, de plus en plus difficiles à trouver, deviennent, au stade définitif, invisibles dans les fines travées protoplasmiques. M. Dangeard et moi avons déjà montré cette structure dans la zygospore. La sporangiospore est soumise aux mêmes règles générales de développement : dans toutes espèces que j'ai étudiées, elle est à l'état jeune, plurinucléée (¹), mais elle subit ensuite toutes les modifications que je viens d'indiquer pour les autres organes.

» En résumé, tous les organes des Mucorinées présentent entre eux une analogie frappante dans leur structure et dans leur développement. »

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie de l'Ossola (Alpes Lépointines)*. Note de M. S. TRAVERSO, présentée par M. Daubrée.

« J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie d'une description géologique de l'Ossola que je viens d'étudier. Cette partie des Alpes Lépointines est presque complètement constituée par le terrain primitif; au nord, elle renferme un étroit lambeau des terrains secondaires de la vallée du Rhône, plié en synclinal.

» A la base, des gneiss granulitiques et grenatifères forment une calotte à laquelle est superposé le gneiss granitoïde d'Antigorio (gneiss central de Gastaldi), riche en microcline, quartz, plagioclases et biotite verdie; ils présentent assez fréquemment la structure vermiculée entre le quartz et les feldspaths. Une couche de calcschiste

(¹) Schmitz (*loc. cit.*) prétend que chez les *M. racemosus*, les spores présentent un seul noyau, exceptionnellement deux. Je dois dire que, dans cette espèce, j'en ai toujours trouvé de quatre à huit, jamais un seul, rarement deux ou trois.

micacé, d'épaisseur variable, marque le passage à la partie supérieure du terrain cristallophyllien, constituée par un gneiss schistoïde, souvent tourmalinifère, avec des micaschistes gneissiques, des schistes calcifères et des phyllades; un gneiss à biotite et enfin des schistes amphiboliques et chloriteux (lac Majeur et Simplon). Dans les gneiss et surtout aux passages d'une variété à l'autre, se trouvent très fréquemment des bancs de calcaire cristallin, de cipolin, de calciphyre. Les gneiss et, les micaschistes offrent des phénomènes de contact très caractéristiques près des diorites, des gabbros, des granites. Les schistes du lac Majeur et du Simplon recouvrent, quelquefois en discordance, les gneiss; ils se transforment en phyllades à séricite au contact des filons de porphyrite et du granite.

» Les roches éruptives pyroxéniques, amphiboliques et périclites, à texture granitoïde ou schistoïde, se trouvent en filons ou en amas au niveau des gneiss supérieurs, tandis qu'elles manquent au niveau du gneiss granitoïde et à celui des schistes micacés du lac Majeur. On a des gabbros, des diabases, des diorites, des kersantites, des amphibolites, toujours associés à des lherzolites et à des serpentines; et l'on remarque des passages insensibles de l'une à l'autre de ces roches. Les variétés schistoïdes sont dues au dynamométamorphisme. Les amphibolites (à actinolite et albite, avec pyroxène, épidote, sphène, calcite et quartz) et la serpentine (avec olivine, pyroxène, amphibole) représentent les dernières phases épigéniques de la transformation du gabbro et de la lherzolite. Parmi les roches métamorphiques à structure massive, je dois encore signaler des éclozites, des grenatites à amphibole et des leptynites.

» Les roches granitiques sont représentées par le granite typique à biotite du lac Majeur; par des granulites (aplites) à tourmaline noire, beryl, sphène, columbite, en dykes minces et en amas lenticulaires dans les gneiss, dans les amphibolites, dans le granite; par des microgranites en filons dans le gneiss schistoïde. J'ai toujours observé au voisinage de ces roches des phénomènes de contact, avec production de minéraux caractéristiques, parmi lesquels les plus fréquents sont le sphène, la tourmaline jaune et la séricite. J'ai aussi rencontré des fragments de gneiss et d'amphibolite renfermés dans la granulite. La roche éruptive la plus récente de la région est une porphyrite diabasique très altérée, qui se trouve en filons dans les gneiss, dans les schistes du lac Majeur et dans le granite.

» Au groupe paléozoïque des vallées du Rhône et de Formazza, comprenant quartzite avec gypse, *rauchwacke*, calcaire, schistes calcifères, schistes noduleux, sont superposés des couches du trias et des schistes argileux à bélemnites du lias. Le quaternaire est représenté par des alluvions préglaciaires, par des moraines, par la formation lacustre fossilifère de Valle-Vigezzo, et par des alluvions récentes.

» La stratigraphie de l'Ossola est, d'après moi, simple et en parfait accord avec celle du Grand-Paradis. Les gneiss inférieurs (granulitique, grenatifère, granitoïde) forment une voûte centrale pliée en calotte, entourée et en partie recouverte par les gneiss schistoïdes et les micaschistes supérieurs, qui présentent de chaque côté de l'anticlinal central un système compliqué de plis secondaires. A l'ouest (vallée du Rhône) les roches

schistoïdes et les calcaires triasiques recouvrent, avec un synclinal double, les micaschistes du Simplon. La calotte centrale, allongée du nord-est au sud-ouest, est resserrée par les plis secondaires qui se rapprochent en moulant le massif d'Antigorio, et descendent ainsi au mont Rose. Au nord du massif, les plis sont plus élevés et plus ouverts, et l'on voit paraître, au centre des anticlinaux, le gneiss granitoïde qui constitue la région de Valle-Maggia. Au mont Rose, en correspondance des deux massifs granitiques du mont Blanc et du lac Majeur, les axes des plis présentent une sinuosité; prenant ensuite la direction nord-sud, ils descendent mouler l'ellipsoïde central du Grand-Paradis. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur une application de la Photographie à l'océanographie.* Note de M. J. THOULET.

« On sait qu'il existe près des côtes certains bancs de sable, découvrant à marée basse, dont la position et les contours varient fréquemment, après des tempêtes ou des coups de vent, et dont le levé est rendu à peu près impossible, parce que, si l'on procède par la méthode lente des sondages, à peine a-t-on achevé l'étude, même quelquefois d'une portion de leur étendue, qu'ils subissent un bouleversement qui rend inutile toute la peine que l'on s'est donnée. Cependant, comme ces bancs sont très dangereux pour la navigation, il serait intéressant, outre l'utilité scientifique, de posséder leur plan exact à des époques et dans des conditions déterminées. Les bancs de l'entrée du bassin d'Arcachon sont un exemple de ces formations géologiques particulières. Or, on peut arriver au résultat désiré avec sûreté et promptitude, en se servant de la Photographie. Il suffit, en effet, d'une opération sur le terrain, ne se prolongeant pas au delà de la durée d'une seule marée.

» La méthode est également applicable au levé de côtes ou de lacs, dans tous les cas où l'on est en présence d'un contour résultant de la rencontre d'un terrain solide avec une nappe d'eau horizontale. Elle s'applique à terre ou à bord d'un navire, même en mouvement, et n'exige qu'une observation unique, sans la mesure d'aucune base, ni l'obligation d'occuper aucune position déterminée.

» L'instrument nécessaire est un appareil photographique quelconque, muni d'un bon objectif, de distance focale connue et susceptible d'être installé parfaitement horizontal, soit à l'aide d'un niveau à bulle d'air, à la façon ordinaire, quand on opère

sur terre, soit au moyen d'une suspension à la Cardan, par exemple, dans le cas où l'on serait sur un navire. En installant deux crins se croisant diagonalement dans l'ouverture de l'appareil photographique où s'introduit le châssis portant la plaque sensible, on obtient sur le cliché l'image de deux traits noirs, dont l'intersection donne le point principal. La seule précaution à prendre est de photographier, en même temps que le banc de sable, une mire ou tout autre objet, de hauteur connue et plongeant dans l'eau.

» Pendant l'intervalle d'une marée et, autant que possible, d'une grande marée, d'un point élevé tel que le sommet d'une falaise, d'une dune ou du haut de la mâture d'un navire, on prend une photographie instantanée du banc. En même temps, avec un compas de relèvement, on détermine l'azimut de la mire. En opérant avec les précautions indiquées précédemment, à des intervalles de temps quelconques, mais notés, on possède les données suffisantes pour tracer, chaque fois, en plan, la ligne irrégulière du contour du banc et, grâce à la série de vues photographiques prises, on a une série correspondante de contours reliés entre eux par la position fixe de la mire. On obtient donc le relief au moyen d'isobathes successives, séparées les unes des autres par des distances verticales connues. Il est commode, pour plus de précision dans les mesures sur le cliché, d'accoler celui-ci à une plaque de verre carroyée en carrés égaux, de côté égal à 1^{cm}, par exemple, et de projeter le tout, fortement agrandi et à une échelle facilement déterminable, au moyen de l'image des carrés de la plaque de verre grandis dans une proportion identique. On mesure sur l'agrandissement.

» On joint au point principal les deux extrémités de la mire, supposée verticale ou ramenée à être verticale, en lui conservant sa grandeur, si elle était oblique ou horizontale. On prolonge ces droites en avant de la ligne d'horizon, et à une distance plus proche ou plus éloignée du point de vue, que le point du banc le moins ou le plus éloigné du spectateur. Dans cette direction, on mène une verticale dont la hauteur représente celle qu'aurait la mire si celle-ci était amenée à cette nouvelle place.

» On joint le point de vue au point principal; on abaisse, des pieds des images de la mire vraie et de la mire fictive, des perpendiculaires sur cette droite. La formule fondamentale de la métrophotographie $\frac{f}{h} = \frac{D}{H}$, dans laquelle f représente la distance focale, H et h les hauteurs vraie et apparente sur la photographie de la mire et D la distance de l'observateur à la mire, permet de calculer la distance vraie de l'observateur à chacune de ces projections et, par conséquent, la longueur de la projection linéaire précisément égale à la distance séparant sur le terrain les pieds des deux mires, réelle et fictive. Cette distance servira désormais de base.

» Par le pied de la mire fictive, on mène la trace d'un plan de front; sur cette droite, on prend des longueurs égales entre elles, aussi grandes que possible, dont chacune représente l'unité de longueur, 1^m par exemple. On joint l'extrémité au pied de la mire vraie, on prolonge jusqu'au point de fuite, c'est-à-dire jusqu'à la rencontre de la ligne d'horizon. On possède ainsi le moyen d'avoir, en vraie grandeur, la distance mesurée sur la base ou son prolongement, d'un point quelconque situé sur cette base, au pied de l'une quelconque des mires.

» Il ne reste plus qu'à mener, par des points convenables de la base, des traces de plans de front qui couperont le contour du banc en des points dont chacun sera dé-

terminé par sa distance à la ligne de base et par l'angle, directement mesurable sur le cliché, que forme sa direction avec la droite allant du point de vue au point principal.

» Ce procédé est une application des méthodes de métrophotographie découvertes en France par M. le colonel Laussedat, en germe dans les travaux hydrographiques de Beautemps-Beaupré, et adoptées aujourd'hui, à cause de leurs avantages de simplicité, de facilité et de promptitude d'exécution, par la plupart des nations en Europe et en Amérique. »

M. H. BAUX adresse une Note relative aux procédés employés pour essayer les robinets.

La séance est levée à 4 heures et demie.

J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 4 MARS 1895.

Annales de Chimie et de Physique, par MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL, MASCART. Mars 1895. Paris, G. Masson, 1895 ; 1 fasc. in-8°.

Bulletin astronomique, publié sous les auspices de l'Observatoire de Paris, par M. F. TISSERAND, Membre de l'Institut, avec la collaboration de MM. G. BIGOURDAN, O. CALLANDREAU et R. RADAU. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1895 ; 1 fasc. in-8°.

Annales agronomiques, publiées sous les auspices du Ministère de l'Agriculture, par M. P.-P. DEHÉRAIN, Membre de l'Institut, etc. N° 2. 25 février 1895. Paris, G. Masson, 1895 ; 1 fasc. in-8°.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. GASTON DARBOUX et JULES TANNERY. Février 1895. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1895 ; 1 fasc. in-8°.

Extrait de Paléoconchologie comparée, par M. COSSMANN. Première livraison. Février 1895. Paris ; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Albert Gaudry. Renvoyé au concours du prix Fontannes pour 1896.)

Les Microbes des eaux minérales de Vichy ; asepsie des eaux minérales, par

M. le D^r PONCET. Paris, Baillière et fils, 1895; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Ranvier.)

Cours élémentaire de Chimie, par M. le D^r C.-I. ISTRATI, Professeur à l'Université de Bucharest; revu et augmenté par A. ADAM. Avec une préface de M. CH. FRIEDEL, Membre de l'Institut. Paris, G. Carré, 1895; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Friedel.)

Leçons sur l'intégration des équations différentielles de la Mécanique et applications, par M. P. PAINLEVÉ, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Paris. Paris, Hermann, 1895; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Supplément à la Notice sur les travaux scientifiques de M. ADOLPHE CARNOT, professeur à l'École supérieure des Mines, etc. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1895; 1 vol. gr. in-8°.

Notice sur les travaux scientifiques de M. LINDER, inspecteur général des Mines, etc. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1895; 1 vol. gr. in-8°.

Éléments de Chimie physiologique, par M. MAURICE ARTHUS. Paris, G. Masson, 1895; 1 vol. in-18. (Présenté par M. Chauveau.)

Essai de Géographie générale, par M. CHRISTIAN GARNIER. Paris, Hachette, 1895; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Janssen.)

Les Aurores polaires, par M. ALFRED ANGOT. Paris, Félix Alcan, 1895; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Mascart.)

Bulletin de l'Académie de Médecine. N° 8. Séance du 26 février 1895. Paris, G. Masson; 1 vol. in-8°.

Bulletin international du Bureau central météorologique de France. Mercredi 20 février 1895; 1 fasc. gr. in-8°.

Ministère de l'Agriculture. Bulletin. Documents officiels. Statistique. Rapports. Comptes rendus de Missions en France et à l'étranger. N° 8. Paris, Imprimerie nationale, décembre 1894; 1 vol in-8°.

Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de Médecine expérimentale à Saint-Petersbourg. Tome III. N° 3. Saint-Petersbourg, 1894; 1 vol. in-4°.

The elements of the four inner planets and the fundamental constants of Astronomy, by SIMON NEWCOMB. Washington, 1895; 1 vol. in-8°.

R. Osservatorio astronomico di Brera in Milano. Osservazioni meteorologiche eseguite nell'anno 1894, col riassunto composto sulle medesime, da E. PINI. Milano, Bernardoni, 1895; 1 br. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 11 MARS 1895.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. GASTON DARBOUX et JULES TANNERY. Mars 1895. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1 fasc. in-8°.

Les origines animales de l'homme, éclairées par la Physiologie et l'Anatomie comparatives, par le Dr I.-P. DURAND (DE GROS). Paris, Germer-Baillière, 1891; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Marey.)

L'Anthropologie. 1895. Tome VI. N° 1. Janvier-février. Paris, G. Masson; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société astronomique de France. Huitième année : 1894; Paris. 1 vol. in-8°.

Société de Géographie. Comptes rendus des séances, 1895. N° 4. Séance du 15 février 1895. Paris; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société chimique de Paris. Paris, G. Masson, 1895; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de l'Académie de Médecine. Séance du 5 mars 1895. Paris, G. Masson; 1 fasc. in-8°.

Mémoires de la Société zoologique de France, pour l'année 1894. Tome VII. Paris, 1894; 1 vol. in-8°.

Bulletin de la Société zoologique de France, pour l'année 1894. Tome XIX. Paris, 1894; 1 vol. in-8°.

Konglia svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, hy Följd, 1892. Stockholm, 1893-1894; 1 vol. in-4°.

Observations made during the year 1889 at the United States naval Observatory, captain ROBERT L. PHYTHIAN, U. S. N. superintendent. Washington, 1893; 1 vol. in-4°.

Transactions of the New-York Academy of Sciences. Vol. XIII; 1893-1894. New-York; 1 vol. in-8°.

Annual report of the board of regents of the Smithsonian Institution, for the year ending june 30, 1892. Washington, 1893; 1 vol. in-8°.

Smithsonian Institution. United States national Museum. Proceedings of the United States national Museum. Vol. XVI; 1893. Washington, 1894; 1 vol. in-8°.

Bulletin of the United States fish Commission. Vol. XII, for 1892. Washington, 1894; 1 vol. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 4 mars 1895.)

Note de M. *Balland*, Sur quelques avoines françaises et étrangères, de la récolte de 1893 :

Page 504, lignes 19 et 20, au lieu de 30 à 40 pour 100, lisez 3 à 4 pour 100.

